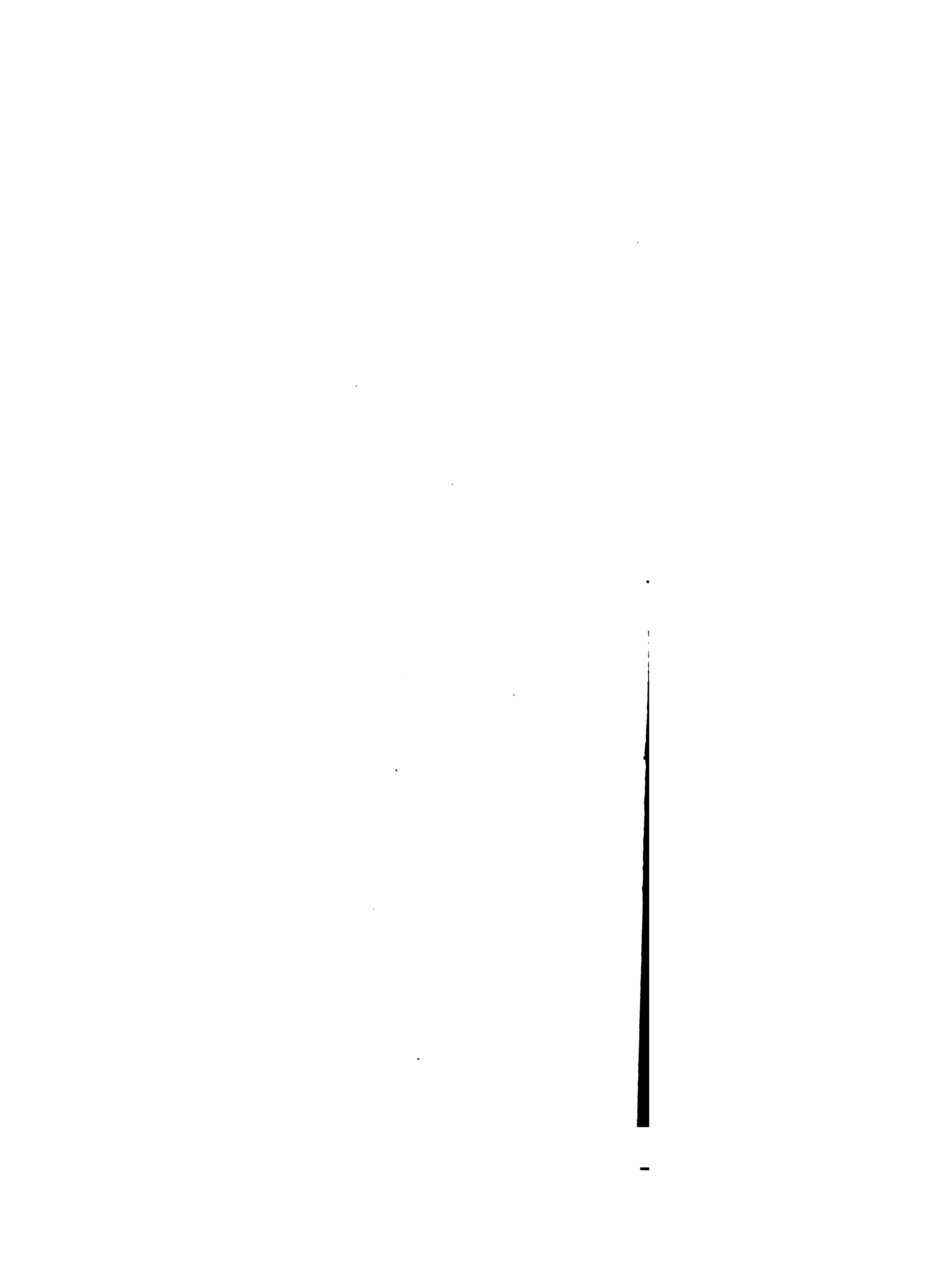
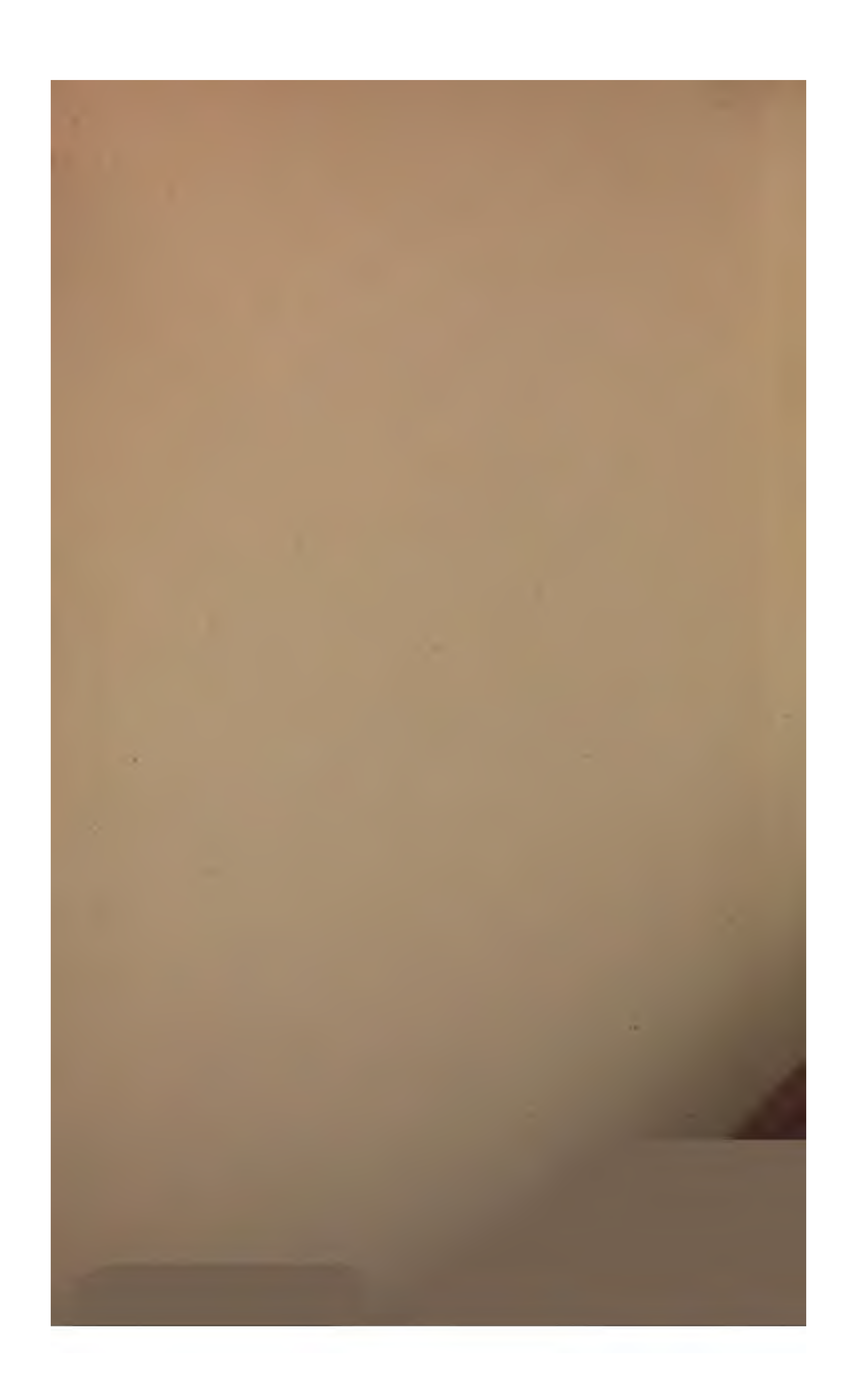
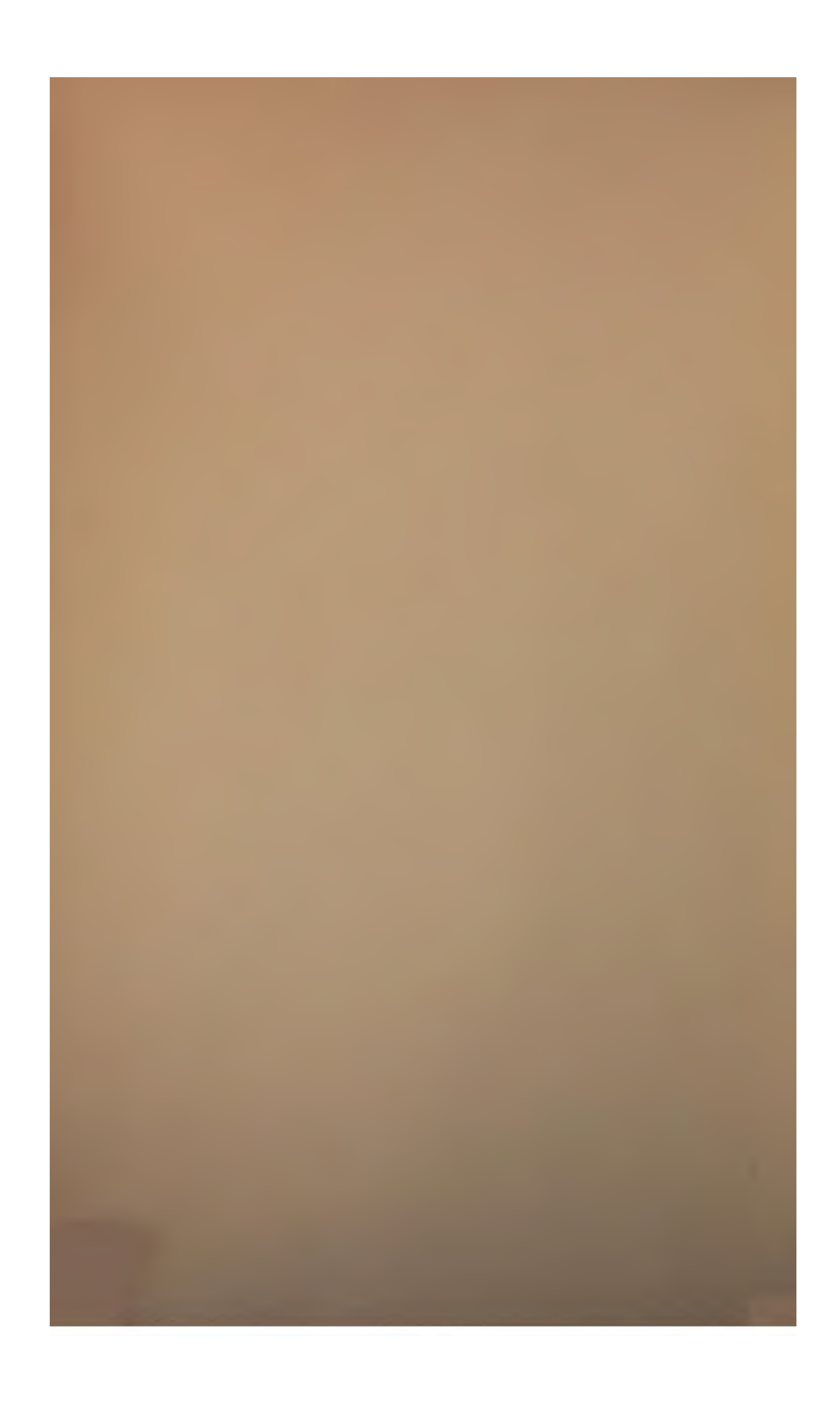












SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

HUNDERTSTER BAND.

WIEN, 1891.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

C. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1891. — HEFT I BIS X.

(Mit 3 Tafeln und 6 Textfiguren.)

WIEN, 1891.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. I. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

I. SITZUNG VOM 8. JÄNNER 1891.

Der Secretär legt das erschienene IX. Heft des XI. Bandes (November 1890) der Monatshefte für Chemie vor.

Der Secretär legt ferner folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Das System der Kalkschwämme.“ (Vorläufige Mittheilung.) Von Herrn Dr. R. v. Lendenfeld, Privatdocent an der k. k. Universität in Innsbruck.
2. „Zur Infinitesimalgeometrie der Strahlencongruenzen und Flächen,“ von Herrn Emil Waelsch, Privatdocent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
3. „Die elektrischen Fluida, deren Wesen und Kraftäusserungen,“ von Herrn Franz Filipp Stögermayr, Elektrotechniker in Hietzing.

Herr August Rosiwal, Assistent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, theilt die Ergebnisse der petrographischen Untersuchungen mit, welche er an dem Materiale der Graf Teleki — v. Höhnel'schen Expedition in Ostafrika vornahm.[1]

Weiters legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben ohne Inhaltsangabe behufs Wahrung der Priorität, von Herrn Ludwig Haitinger in Klosterneuburg vor.

Herr Dr. Eduard Mahler überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Berechnung der Jahrpunkte (Thekuphenrechnung) im Kalender der Juden.“

Herr Rudolf König überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Bestimmung der Bahn des Kometen 1857 III“.

[1] Siehe Anzeiger, 24. April 1890, Nr. X, S. 93.

II. SITZUNG VOM 15. JÄNNER 1891.

Der Secretär legt das erschienene VII. Heft (Juli 1890) der Abtheilung II. a., XCIX. Bd. der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine in seinem Laboratorium an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit der Herren Prof. Rudolf Benedikt und Max Bamberger: „Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefelhaltige Substanzen“.

Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefelhaltige Substanzen

von

Rudolf Benedikt und **Max Bamberger.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Schon Zeisel[1] hat beobachtet, dass seine Methoxylbestimmungsmethode für die Untersuchung schwefelhaltiger Methyläther nicht anwendbar ist: „Bei ungeänderter Versuchsanordnung fällt in Folge der Bildung von Schwefelwasserstoff — selbst aromatische Sulfonsäuren geben hiezu Anlass — mit dem Jodsilber auch Schwefelsilber nieder. Aber auch, wenn der schwefelwasserstoffhaltige Jodmethyldampf durch die Lösung eines durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von freier Säure fällbaren Metalls hindurchgeleitet wurde, waren die Resultate nicht brauchbar; die erhaltene Jodmenge blieb beträchtlich hinter der theoretisch geforderten zurück."

Wir haben nun mit dem von Benedikt und Grüssner beschriebenen Apparate eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um Klarheit darüber zu erhalten, ob die Gegenwart von Schwefel die Methoxylbestimmung in allen Fällen oder nur dann stört, wenn sich der Schwefel in bestimmter Bindung befindet.

Die Kugeln des Apparates wurden mit zehnprocentiger Jodcadmiumlösung und rothem Phosphor gefüllt, wodurch in allen Fällen der Schwefelwasserstoff fast vollständig zurückgehalten wurde. Die ganz geringe Menge Schwefelsilber, welche sich zuweilen noch mit dem Jodsilber-Silbernitrat niederschlägt, löst sich leicht, wenn man das Jodsilber genau nach Zeisel's Vorschrift mit verdünnter Salpetersäure erwärmt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1886, S. 409.

Methylschwefelsaures Kali, $K(CH_3)SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

1. 0·2873 *g* Substanz lieferten 0·3430 *g* Jodsilber, entsprechend 76·2% methylschwefelsaures Kali.

2. 0·1540 *g* Substanz gaben 0·2134 *g* Jodsilber, entsprechend 93·7% methylschwefelsaures Kali.

Bei beiden Versuchen war reichliche Abscheidung von freiem Schwefel, welcher sich zum Theile in Form eines weissen Beschlages an den Kolbenhals ansetzte, und von Jod bemerkbar. Um dies zu vermeiden, brachten wir bei dem folgenden Versuch ½ *g* rothen Phosphor mit der Substanz zusammen in das Siedekölbchen. Nun traten weder Joddämpfe auf, noch fand Schwefelabscheidung statt, das Resultat war aber trotzdem unbefriedigend.

3. 0·1690 *g* Substanz gaben bei Zusatz von ½ *g* Phosphor 0·2123 *g* Jodsilber, entsprechend 85·09% methylschwefelsaures Kali.

Beim Entleeren des Apparates zeigte die durch Schwefelcadmium und Phosphor getrübte Jodcadmiumlösung deutlichen Mercaptangeruch. Es erschien daher wahrscheinlich, dass der Verlust an Methyl durch Mercaptanbildung entstehe. Wir haben nun zunächst Quecksilbermercaptid untersucht.

Quecksilbermercaptid.

Dasselbe erzeugte beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure sowohl in der Jodcadmium-, als in der alkoholischen Silbernitratlösung weisse Niederschläge, welche in ganz verdünnter, warmer Salpetersäure vollständig löslich waren. Es hatte sich somit weder Schwefelcadmium, noch Jodsilbernitrat ausgeschieden, die Niederschläge bestanden aus Cadmium- und Quecksilbermercaptid. Mercaptan wird demnach durch Jodwasserstoffsäure von 1·70 specifischem Gewicht nicht angegriffen.

Kaliumsulfat und Schwefelsäure.

Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Kaliumsulfat wurde der Bequemlichkeit halber ebenfalls mit dem Methoxylbestimmungsapparate studirt, dessen Kugeln aber zu diesem Zwecke entleert waren, so dass er nur als Rückflusskühler diente. An das Ende des Rohres, welches sonst in die Silberlösung

taucht, wurde eine Peligot'sche Röhre angesetzt, welche zur Absorption des Schwefelwasserstoffes mit ammoniakalischer Kupferlösung gefüllt war. Nach Beendigung des Versuches wurde die Kupferlösung schwach angesäuert, das Kupfersulfid abfiltrirt und durch Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom in Sulfür übergeführt.

1. 0·3053 *g* Kaliumsulfat lieferten 0·0355 *g* Kupfersulfür, entsprechend 4·28% Schwefel. Im Kölbchen fand sich geschmolzener Schwefel vor. Die verdünnte und filtrirte Lösung gab mit Chlorbaryum keine Trübung, somit war die gesammte Schwefelsäure reducirt worden.

Von den 18·37% Schwefel, welche das Kaliumsulfat enthält, sind demnach 4·68% als Schwefelwasserstoff entwichen, 13·69% als Schwefel abgeschieden worden.

2. 0·4055 *g* Kaliumsulfat, mit 10 cm^3 Jodwasserstoffsäure und 0·5 *g* rothem Phosphor erhitzt, gaben nur vorübergehend Schwefelabscheidung, welche bei weiterem Kochen verschwand. Das Gewicht des Kupfersulfürs betrug 0·1716 *g*, entsprechend 17·90% Schwefel. Da das Kaliumsulfat 18·37% Schwefel enthält, ist somit nahezu die gesammte Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff reducirt worden.

Freie Schwefelsäure verhält sich gegen Jodwasserstoffsäure genau wie Kaliumsulfat. Baryumsulfat löst sich in Jodwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel allmählig auf.

Nitroeugenol, $C_{10}H_{11}NO_4$.

Es war nun zunächst die Frage zu entscheiden, ob die Gegenwart schwefelhaltiger Substanzen auch störend wirkt, wenn dieselben der methoxylhaltigen Substanz nur beigemischt sind. Zu diesem Zwecke wurde Nitroeugenol mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Kaliumsulfat gekocht.

1. 0·2162 *g* Nitroeugenol, mit 0·4588 *g* Kaliumsulfat, 0·5 *g* rothem Phosphor und 10 cm^3 Jodwasserstoffsäure erhitzt, lieferten 0·2010 *g* Jodsilber, entsprechend 11·84% Methoxyl (berechnet 14·83%).

Die Gegenwart schwefelhaltiger Zusätze wirkt somit in der That störend ein.

2. 0·2792 *g* Nitroeugenol, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor gekocht, gaben 0·3042 *g* Jodsilber, entsprechend 14·37% Methoxyl (berechnet 14·83%).

Daraus geht hervor, dass man den rothen Phosphor auch direct zusammen mit der Substanz in das Siedekölbchen bringen kann, was den Vortheil hat, dass keine Joddämpfe aufsteigen und durch dieselben weder der Apparat verschmutzt, noch die Korke angegriffen werden. Jodfreie Jodwasserstoffsäure wirkt nämlich bei der Temperatur, welche am Ende des Kolbenhalses herrscht, nicht mehr auf die Korke ein, was umso wichtiger ist, als die Korksubstanz selbst beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl liefert.

Paraphenolsulfonsaures Kali.

Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure reichlich Schwefelwasserstoff und Schwefel. Ein Versuch in etwas grösserem Maassstabe, welchen Herr Dr. Strache ausführte, zeigte, dass dabei leicht und vollständig Phenol zurückgebildet wird.

Es wurde nämlich der Inhalt des Siedekölbchens mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Schichte mehrmals mit Wasser gewaschen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine krystallinisch erstarrende, leicht schmelzbare Masse vom charakteristischen Geruche des Phenols, welche sich in Tribromphenolbrom überführen liess.

Die Jodwasserstoffsäure hat demnach die Sulfonsäure schon bei gewöhnlichem Druck in Phenol und Schwefelsäure zu spalten vermocht und diese zu Schwefelwasserstoff und Schwefel reducirt.

Eine ähnliche Wirkung übt bekanntlich concentrirte Salzsäure bei erhöhtem Druck und höherer Temperatur auf Sulfonsäuren aus. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die Reaction dann Anwendung finden wird, wenn man das Arbeiten im zugeschmolzenen Rohr vermeiden will, oder wenn die sich bildende Schwefelsäure oder die Salzsäure selbst bei der erforderlichen hohen Temperatur Nebenwirkungen auf die Substanz ausüben.

Wir behalten uns das Studium dieser Reaction vor.

III. SITZUNG VOM 22. JÄNNER 1891.

Der Secretär legt die Fortsetzung der von dem c. M. Herrn Geheimrath Dr. Carl Ludwig redigirten Zeitschrift: „Arbeiten aus der physiologischen Anstalt in Leipzig", Jahrgang 1890. 8°, vor.

Das c. M. Prof. Richard Maly in Prag übersendet zwei chemische Abhandlungen von Herrn Fr. Emich, Professor an der Technik in Graz, nämlich:

1. Über Biguanide;
2. Notizen über das Guanidin.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

James Lindsay, M. A., B. D., B. Sc., Notes on the Geology of Ayrshire. Glasgow, 1890; 8°.

Über die Biguanide

von

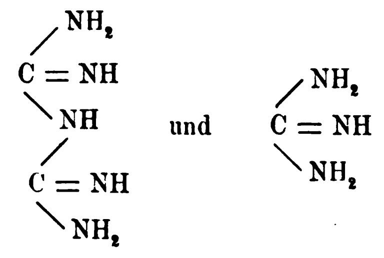
F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

A. Allgemeines.

Beim Beginn der vorliegenden Arbeit habe ich mir zwei verschiedene Aufgaben gestellt.

Der Zweck des ersten Theiles der Untersuchung war, Spaltungsproducte der Biguanide darzustellen, um einen experimentellen Zusammenhang zwischen diesen Körpern und einfachen Kohlensäureamiden aufzufinden, insbesondere, wenn möglich, Guanidine daraus zu erhalten. Kennen wir doch, wenn man von Rathke's Synthese des Biguanids aus Guanidin und Cyanamid[1] und von Bamberger's Darstellung des „Phenylguanylguanidins“[2] absieht, nicht eine einzige Reaction, aus der jene nahe Verwandtschaft zwischen Biguanid und Guanidin, die man in den Formeln



längst zum Ausdruck gebracht hat, unmittelbar hervorginge.

---

[1] Ber. d. D. ch. G. **12**, 777.

[2] Daselbst **18**, 1582.

Dabei ist noch zu bedenken, dass Rathke's Reaction, durch Nebenprocesse ausserordentlich getrübt, nur eine minimale Ausbeute gibt, nämlich nicht einmal 0·5 Theile Biguanid aus 100 Theilen Guanidin.

Die bisher mit dem Biguanid ausgeführten Spaltungsversuche haben immer zu den einfachsten Zersetzungsproducten: Kohlensäure, Ammoniak,[1] Cyansäure und Cyanamid[2] geführt, weil die angewandten Mittel — Schwefelsäure von 1·47 sp. G. bei 200°, alkoholische Kalilauge von 100° und glühender Kalk — derart waren, dass die Bildung von Harnstoff, Guanidin etc. von vorneherein ausgeschlossen blieb.

Ich habe desshalb versucht, gelinder wirkende Reagentien anzuwenden. Dabei wurde sofort beobachtet, dass die Biguanide zwar gegen Säuren, wie kochende Salzsäure, selbst bei Gegenwart von kräftigen Oxydationsmitteln, wie Kaliumchlorat, recht beständig sind, dass sie aber durch starke Basen leicht zersetzt werden. Erhitzt man ein Biguanid z. B. mit Barytwasser zum Sieden, so tritt in Kurzem ammoniakalischer Geruch auf, und nach etwa einer halben Stunde gibt die Probe beim Versetzen mit einem Kupfersalz meist keine Rothfärbung mehr. Hiebei entstehen:

aus Biguanid: Harnstoff und Guanidin;

aus Methylbiguanid: Methylharnstoff, Harnstoff, Guanidin und vielleicht auch Methylguanidin;

aus Phenylbiguanid: Phenylharnstoff, Harnstoff, Phenylguanidin und Guanidin.

Da die Harnstoffe sowohl secundär aus den Guanidinen, wie auch direct aus den Biguaniden entstanden sein können, so gilt für das gewöhnliche Biguanid entweder die Zersetzungsgleichung

$$\underset{\text{Biguanid}}{NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2} + H_2O = \underset{\text{Guanidin}}{NH_2.CNH.NH_2} + \underset{\text{Harnstoff}}{NH_2.CO.NH_2}$$

oder

$$NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2 + 2H_2O = NH_2.CNH.NH_2 + CO_2 + \\ + 2NH_3.$$

---

[1] Emich, Monatshefte f. Ch. 4, 412.

[2] Derselbe, Monatshefte für Ch. 10, 342.

Die substituirten Biguanide hingegen zerfallen im Sinne der Schemen

$$NH_2.CNH.NH.CNH.NHR^{1}+H_2O = NH_2.CNH.NHR+ +NH_2.CO.NH_2$$

und

$$NH_2.CNH.NH.CNH.NHR+H_2O = NH_2.CNH.NH_2+ +NH_2.CO.NHR$$

oder

$$NH_2.CNH.NH.CNH.NHR+2H_2O = NH_2.CNH.NHR+ +CO_2+2NH_3$$

und

$$NH_2.CNH.NH.CNH.NHR+2H_2O. = NH_2.CNH.NH_2+ +CO_2+NH_3+NH_2R.$$

Natürlich wird ein Theil der entstehenden Körper auch weiter in Kohlensäure und Ammoniak (beziehungsweise Aminbase) gespalten.

Aus dem Angegebenen geht hervor, dass die Substituente R (zunächst Phenyl) nicht bestimmend auf den Verlauf der Spaltung einwirkt, etwa derart, dass beispielsweise nur Phenylharnstoff und Guanidin oder nur Phenylguanidin und Harnstoff entstehen würden. In dieser Thatsache scheint mir ein Beweis für den symmetrischen Bau des Biguanidmoleküls zu liegen.

Man wird wohl nicht irre gehen, wenn man annimmt, dass sich die übrigen bisher dargestellten einfach substituirten Biguanide (Äthyl-, Isobutyl- und Allylbiguanid) in Bezug auf die erwähnte Spaltung den untersuchten analog verhalten.

Der zweite Theil der Arbeit hat die Frage nach der Stellung der Substituente R in den einfach substituirten Biguaniden zum Gegenstande. Diese sind sämmtlich nach der Methode von Herth[2] (modificirt von Smolka und Friedreich[3,4]) dargestellt worden, das Phenylbiguanid ausserdem durch Entschwefelung von Phenyl-

---

[1] Bezüglich der Stellung der Substituente R s. unten.
[2] Monatshefte f. Ch. **1**, 88.
[3] Monatshefte f. Ch. **9**, 228.
[4] Monatshefte f. Ch. **10**, 86.

guanylthioharnstoff (Bamberger [1]), und wenn auch die Constitution des letztgenannten Biguanids von Bamberger bereits angegeben worden ist, so haben wir doch über die der einfach alkylirten Guanylguanidine nur Vermuthungen.[2]

Herth's Methode besteht bekanntlich in der Anlagerung von Ammoniak oder Aminbasen an Dicyandiamid. Diese Reaction soll mit Rücksicht auf die gebräuchlichen Constitutionsformeln der Ausgangsverbindung besprochen werden.

1. Fasst man das Dicyandiamid mit Bamberger, Rathke, Smolka und Friedreich als Cyanguanidin auf, so lässt sich die Einwirkung der einfach substituirten Ammoniake nach folgenden zwei Schemen darstellen:

$$\begin{array}{l} NH_2.CNH.NH.CN+ \\ \qquad\qquad +NH \vdots HR \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} NH_2.CNH.NH.C.NHR \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad NH \end{array} \qquad I)$$

$$\begin{array}{l} NH_2.CNH.NH.CN+ \\ \qquad\qquad +NR \vdots HH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} NH_2.CNH.NH.C.NH_2 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad NR \end{array} \qquad II)$$

Mit anderen Worten, die Herth'sche Reaction kann zu zwei verschiedenen einfach substituirten Biguaniden führen, je nachdem der Eintritt der Substituente R in die Amido- oder in die Imidogruppe erfolgt.

Die Entscheidung hierüber liess sich durch das Studium des Verhaltens der zweifach substituirten Ammoniake treffen: Im Falle I, d. h., wenn die Substituente der Amidogruppe zustrebt, muss das entstehende zweifach substituirte Biguanid von der Formel

$$NH_2.CNH.NH.CNH.NR_2$$

sein, d. h. bei hydrolytischer Spaltung wieder Diamin neben Kohlensäure und Ammoniak geben:

$$\begin{array}{l} NH_2.CNH.NH.CN+ \\ \qquad\qquad +NH \vdots RR \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} NH_2CNH.NH.C.NRR \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad NH \end{array} \qquad III)$$

---

[1] L. c.

[2] Vergl. z. B. Smolka, Monatshefte f. Ch. 4, 815.

und

$$NH_2.CNH.NH.CNH.NR_2 + 4H_2O = 2CO_2 + 4NH_3 + NHR_2.$$

Im Falle II hingegen würde, falls überhaupt eine Einwirkung stattfände, ein Biguanid von der Formel

$$NH_2.CNH.NH.CNR.NHR$$

entstehen müssen, das dann bei derselben Zersetzung zwei Moleküle Monamin ergäbe:

$$\begin{array}{ccc} NH_2.CNH.NH.CN+ & & NH_2.CNH.NH.C.NHR \\ \vdots & \rightarrow & \Vert \\ +NR\vdots HR & & NR \end{array} \qquad IV)$$

und

$$NH_2.CNH.NH.CNR.NHR + 4H_2O = 2CO_2 + 3NH_3 + 2NH_2R.$$

Weil nun die Versuche, welche mit Diäthyl- und Diphenylamin angestellt worden sind, zu Biguaniden mit der der Formel III entsprechenden Constitution geführt haben, also die Amidogruppe von der Substituente bevorzugt wird, ist anzunehmen, dass auch bei Einwirkung primärer Basen Biguanide von der Formel

$$NH_2.CNH.NH.CNH.NHR$$

hervorgehen.

Dadurch ist die Constitution der alkylirten Biguanide festgestellt und für das Phenylbiguanid Bamberger's Formel bestätigt.

Indess wäre vielleicht auch eine andere Art zu schliessen von vorneherein nicht ganz abzuweisen.

Nimmt man an, dass nicht die Substituente als solche, sondern der Bau des Aminmoleküls bestimmend auf die Art der Anlagerung wirkt, mit anderen Worten, denkt man sich die primären Basen von den secundären durch Austausch von R gegen H abgeleitet:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>N-H \rightarrow \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>N-R,$$

so müsste die Einwirkung der einfach substituirten Ammoniake im Sinne des Formelbildes

$$\begin{array}{ccc} NH_2.CNH.NH.CN+ & & NH_2.CNH.NH.C.NHH \\ \vdots & \rightarrow & \\ +NR\vdots HH & & NR \end{array}$$

verlaufen, wenn sie dem Verhalten der secundären Basen (Schema III) entsprechen sollte.

Weil jedoch diese Folgerungen bei der Phenylreihe zu falschen Ergebnissen führen — Bamberger's Phenylguanylguanidin und das Phenylbiguanid von Smolka und Friedreich würden nicht identisch sein — können sie auch bei den alkylirten Biguaniden nicht angewendet werden.

Von Baumann's Imidformel des Dicyandiamids ausgehend, kommt man zum Ergebniss, dass sowohl primäre, wie secundäre Basen Biguanide liefern müssen, bei denen die Substituente in der Amidogruppe sitzt, z. B.

$$NH = C\langle {NH \atop NH} \rangle C = NH + R.NH_2 \rightarrow NH = C\langle {NH \atop NHR} \; {\atop NH_2} \rangle C = NH.$$

Falls es jedoch auch gelingen sollte, tertiäre Basen mit Dicyandiamid zur Vereinigung zu bringen, müsste sich ein Unterschied zeigen, je nachdem die Cyanguanidin- oder die Imidformel die richtige ist, denn es würden Biguanide von verschiedener Constitution entstehen:

$$1) \quad NH_2.CNH.NH.CN + NR|R_2 \rightarrow NH_2.CNH.NH.\underset{\underset{NR}{\parallel}}{C}.NR_2$$

$$2) \quad NH = C\langle {NH \atop NH} \rangle C = NH + R.NR_2 \rightarrow NH = C\langle {NH \atop NHR} \; {\atop NR_2} \rangle C = NH.$$

Die beiden Biguanide würden vermuthlich durch das Verhalten beim Kochen mit Barytwasser zu unterscheiden sein: das erste sollte Guanidin und Tri-R-Guanidin, das zweite hingegen R- und Di-R-Guanidin liefern.

Leider scheinen tertiäre Basen schwierig mit Dicyandiamid zu reagiren.

3. Mittelst der dritten Dicyandiamidformel

$$H_2N-C\langle {N \atop N} \rangle C-NH_2$$

lässt sich die Bildung eines Biguanids

$$R_2N-\underset{\underset{NH}{\parallel}}{C}-NH-\underset{\underset{NH}{\parallel}}{C}-NH_2$$

durch Addition einer secundären Base ohne Annahme einer Umlagerung wohl nicht veranschaulichen.

Die zweifach substituirten Biguanide, welche bei der Einwirkung secundärer Basen auf Dicyandiamid entstehen, verhalten sich den bisher bekannten einfach substituirten analog. Sie sind ebenfalls starke einsäurige Basen, welche neutrale und saure Salze bilden; auch geben sie rothe Kupfer- und gelbe Nickelverbindungen.

Mein Diphenylbiguanid ist mit dem von Bamberger[1] erhaltenen „Diphenylguanylguanidin" isomer; um es von diesem zu unterscheiden, möchte ich im Einverständniss mit Herrn Dr. E. Bamberger folgende Bezeichnungsweise vorschlagen:

$$\begin{array}{l} \diagup NHC_6H_5 \\ CNC_6H_5 \\ \diagdown \\ \;\;\rangle NH \\ \diagup \\ CNH \\ \diagdown NH_2 \end{array} = \alpha\text{-Diphenylbiguanid (Bamberger's Verbindung);} \qquad \begin{array}{l} \diagup N(C_6H_5)_2 \\ CNH \\ \diagdown \\ \;\;\rangle NH \\ \diagup \\ CNH \\ \diagdown NH_2 \end{array} = \beta\text{-Diphenylbiguanid (neue Verbindung).}$$

β-Diphenylbiguanid ist wie die α-Verbindung schwer löslich und fällt in Form feinster Nadeln aus, wenn man zur Lösung eines seiner Salze Lauge gibt.

B. Experimentelles.

I. Spaltung der Biguanide beim Kochen mit Barytwasser.

a) Biguanid.

Versuch. 4 *g* krystallisirtes saures Biguanidsulfat $C_2H_7N_5 \cdot H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$ werden mit 12 *g* Baryt und 80 *cm*^{3} Wasser so lange gekocht, bis Kupferacetat keine Rosafärbung mehr erzeugt. Hiezu sind drei Viertelstunden erforderlich. Nun wird mit Kohlensäure vom Baryt befreit und das Filtrat vom Baryumcarbonat eingedampft. Es erstarrt krystallinisch und wird mit absolutem Alkohol ausgezogen: in Lösung geht Harnstoff (1·6 *g*), welcher nach dem Umkrystallisiren an seinem Schmelzpunkt (132°) und mittelst des salpetersauren und des oxalsauren Salzes erkannt

---

[1] B. d. D. ch. G. **18**, 1584.

wird; als Rückstand bleibt kohlensaures Guanidin (0·12 g), das durch Überführung in das Golddoppelsalz identificirt erscheint.

Analysen der erhaltenen Producte wurden bei den substituirten Biguaniden ausgeführt.

Durch einen Nebenversuch habe ich mich überzeugt, dass man auf die angegebene Art Guanidincarbonat und Harnstoff trennen kann, doch findet beim Eindampfen der gemischten Lösungen am Wasserbad eine langsame, stetige Zersetzung des Carbamids statt. Vielleicht, indem vorübergehend Dicyandiamidin entsteht, welches sofort wieder in Guanidin, Ammoniak und Kohlensäure zerfällt.[1]

Versuche. 1. 5 g Harnstoff und 2 g Guanidincarbonat werden in circa 20 cm^3 Wasser gelöst und am siedenden Wasserbad mehrmals zur Trockene gebracht. Dann wird mit absolutem Alkohol behandelt: in Lösung gehen bloss 3·1 g Harnstoff, als Rückstand bleiben 1·9 g Guanidincarbonat. Der erstere reagirt noch alkalisch und zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 125°—127°. Nach Überführung ins Nitrat und Zersetzung desselben mit Baryumcarbonat ist er nahezu rein (Schmelzpunkt 130° statt 132°).

2. Gewogene Mengen der beiden Körper werden circa 30 mal mit Wasser abgedampft. Der Harnstoff (2·462 g) ist fast gänzlich verschwunden, der Rückstand erweist sich als nahezu reines Guanidincarbonat, dessen Menge (0·978 g) im Vergleich zur angewandten (0·998 g) nur unbedeutend vermindert erscheint.

b) Methylbiguanid.

Versuch. 25 g krystallisirtes saures Methylbiguanidsulfat $C_2H_6(CH_3)N_5 . H_2SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$[2] werden mit 75 g Ätzbaryt und

---

[1] Baumann, B. d. D. ch. G. 7, 1768.

[2] Das Salz war nach Reibenschuh's Angaben dargestellt worden.

Wasserbestimmung im lufttrockenen Präparat: 1. 0·8897 g geben bei 100° 0·1011 g Wasser ab; 2. 1·6223 verlieren 0·1868 g an Gewicht.

Schwefelsäurebestimmung: 0·7804 g wasserfreie Substanz geben 0·8546 g Ba SO_4; d. h.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Krystallwasser	11·25%	11·36%	11·5%

	Berechnet	Gefunden
SO_3	37·56%	37·58%.

Vergl. Monatshefte f. Ch. 4, 393.

$^1/_2$ *l* Wasser mit vorgelegtem Kühler gekocht, das Destillat in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Die Verarbeitung geschieht folgendermassen:

1. Im Übergegangenen wird nach dem Eindampfen zur Trockene und nach qualitativem Nachweis des Methylamins der Chlorgehalt bestimmt:

0·3186 *g* geben 0·7575 *g* Chlorsilber und 0·0031 *g* Silber, entsprechend 59·10% Chlor.

In Folge dessen besteht das Gemisch aus 52% Methylaminchlorhydrat und 48% Salmiak. Das Gesammtgewicht der Salzmasse war 5·0 *g*.

2. Der Kolbeninhalt gibt nach Abscheidung des Baryts 11·2 *g* vacuumtrockenen Rückstand, der sich nahezu vollkommen in warmem Alkohol löst. Der Lösung werden 11 *g* krystallisirte Oxalsäure in alkoholischer Lösung zugesetzt und nach dem Erkalten 10·0 *g* Harnstoffoxalat erhalten.

Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Substanz: 0·4926 *g* werden unter Zusatz von Natriumacetat in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium gefällt. Man erhält 0·1303 *g* CaO oder 42·5% Oxalsäure statt 42·8%.

3. Die Mutterlauge vom oxalsauren Harnstoff wird von der Oxalsäure, von welcher natürlich ein Theil ätherificirt ist, mit Baryt befreit und nach Entfernung des Baryums stark eingedampft. Nun krystallisiren in der Kälte schneeweisse Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Substanz bildet jetzt farblose Prismen, schmilzt bei 100°, reagirt neutral, gibt mit Salpetersäure ein sauer reagirendes, bei 127° schmelzendes Nitrat, entwickelt beim Erhitzen mit Kalk Methylamin (der Rückstand enthält Cyamid), ist also Methylharnstoff (Schmelzpunkt nach Hofmann: 100—101°, nach Fischer:[1] 102°; Schmelzpunkt des Nitrats nach Franchimont:[2] 126—128°).

Stickstoffbestimmung nach Dumas: 0·2140 *g* geben 75·0 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° und 732 *mm*, d. i.

---

[1] Ann. d. Chemie **215**, 26).

[2] Beilstein's Handb., II. Aufl., I., 1029.

	Berechnet für $C_2H_6N_2O$	Gefunden
Stickstoff....	37·84%	38·2%.

Die Gesammtmenge des reinen Methylharnstoffes beträgt 1*g*.

4. Aus der stark alkalisch reagirenden Mutterlauge krystallisiren nun etwa 0·2*g* kohlensaures Guanidin, aus welchem das Golddoppelsalz dargestellt wird.

Goldbestimmung. 0·3137*g* geben 0·1537*g* Gold.

	Berechnet für $CH_5N_3.HCl.AuCl_3$	Gefunden
Gold........	49·3%	49·0%.

Bei weiterem Eindunsten im leeren Raum werden aus der syrupösen Mutterlauge noch immer Krystalle erhalten, doch reicht ihre Menge zu Reinigungsoperationen nicht aus.

Mehrere andere nach abgeänderten Methoden angestellte Versuche haben schlechtere Ausbeuten an Guanidin und Methylharnstoff ergeben.

Gelegentlich dieser Arbeiten wurde beobachtet, dass ganz unbedeutende Mengen von Verunreinigungen von ausserordentlichem Einfluss auf Schmelzpunkt und Krystallisationsfähigkeit der beiden Harnstoffe sind. Beispielsweise erhielt ich einmal ein bei 80° schmelzendes Product, welches nach dem Umkrystallisiren in drei Fractionen reinen, bei 130° schmelzenden Harnstoff gab, obwohl kaum ein paar Tropfen Mutterlauge hinterblieben! Ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Harnstoff und Methylharnstoff schmilzt bei 66°, während, wie bemerkt, die Bestandtheile 102° und 132° als Schmelzpunkte aufweisen. (Vergl. Leuckart's Untersuchung über den Äthylharnstoff. J. f. pr. Ch. [2], **21**, 11.)

Als mir später die Fällbarkeit des Guanidins mittelst Pikrinsäure bekannt wurde, habe ich noch folgenden Versuch angestellt, um die Ausbeute an Guanidin besser zu bestimmen und, wenn möglich, auch Methylguanidin nachzuweisen. Letzteres ist leider nicht mit Sicherheit gelungen.

25*g* saures Sulfat werden mit 50*g* Baryt und 1/4 *l* Wasser 20 Minuten, d. h. nicht bis zum Verschwinden der Biuretreaction gekocht. Nach der Entfernung des Baryts wird das nicht zersetzte Biguanid mit Kupfervitriol unter vorsichtigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (Kupferlösung allein fällt wegen Gegen-

wart des Guanidins nicht) ausgefällt, dann mit Schwefelwasserstoff entkupfert, endlich die eingeengte Lösung mit überschüssiger, wässeriger Pikrinsäure versetzt. Der gelbe Niederschlag wiegt 4·8 *g* (entsprechend etwa 1 *g* Guanidin = 1·5 *g* Carbonat) und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser reichlich die in den „Notizen über das Guanidin" beschriebenen Guanidinpikratformen.

Elementaranalyse. 0·2868 *g* geben 0·3065 *g* Kohlendioxyd und 0·0725 *g* Wasser.

	Berechnet für $CH_5N_3.C_6H_2OH(NO_2)_3$	Gefunden
C	29·2%	29·2%
H	2·8	2·8

Beim Umkrystallisiren, das mit möglichst wenig Wasser vorgenommen wurde, blieb ein kleiner Theil ungelöst, der unter dem Mikroskop ausser Guanidinpikratkrystallen auch lange dünne Nadeln erkennen liess. Da nun das pikrinsaure Methylguanidin solche bildet[1] und die Partie auch die Isonitrilreaction gab, ist die Anwesenheit von diesem Körper zwar nicht bewiesen, aber doch höchst wahrscheinlich gemacht. Jedenfalls wird das Methylguanidin zum grössten Theile in Ammoniak und Methylharnstoff gespalten.

c) Phenylbiguanid.

Zur Anwendung gelangte Phenylbiguanidchlorhydrat, welches nach dem bequemen Verfahren von Smolka und Friedreich[2] dargestellt und durch Ermittlung des Chlorgehaltes auf Reinheit geprüft worden war.

1. 0·5040 *g* geben 0·3315 *g* Chlorsilber und 0·0037 *g* Silber.
2. 0·4975 *g* geben 0·3285 *g* Chlorsilber und 0·0027 *g* Silber.

	Berechnet für $C_8H_{11}N_5.HCl$	Gefunden I	Gefunden II
Cl	16·63%	16·51%	16·51%.

[1] Brieger, Ptomaine III, 33.

[2] Monatshefte f. Ch. 9, 230.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 237° (uncorr.).

Versuch. 21 *g* des Salzes werden mit 16 *g* Ätzbaryt (d. i. etwa mit der zur Bindung des Chlorwasserstoffes nöthigen Menge) und 400 *cm*³ Wasser gekocht, das Überdestillirende in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Im Siedekolben hat sich nach einer Stunde soviel Baryumcarbonat abgeschieden, dass die Operation wegen starken Stossens abgebrochen werden muss, obwohl noch reichlich Biguanid vorhanden ist. Weitere Verarbeitung:

1. Das Destillat hinterlässt beim Eindampfen 1·3 *g* Salzmasse, aus Anilinchlorhydrat und Salmiak bestehend.

2. Der mit Salzsäure angesäuerte Kolbeninhalt scheidet beim Eindampfen Krystalle *A* ab, welche 9 *g* wiegen und an Äther 0·9 *g* Phenylharnstoff abgeben. Schmelzpunkt 146° bis 147° statt 147°.[1]

Stickstoffbestimmung nach Dumas. 0·2915 *g* geben 55·6 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° und 733 *mm*.

	Berechnet für $C_7H_8N_2O$	Gefunden
N	20·6%	21·0%.

Der in Äther unlösliche Theil schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 236—238° und ist daher unverändertes Phenylbiguanidchlorhydrat. Gewicht: 6·5 *g*.

3. Die Mutterlauge von *A* wird mit Äther ausgeschüttelt, wobei weitere 0·9 *g* Phenylharnstoff vom Schmelzpunkte 145° gewonnen werden.

4. Nun wird mit Baryt neutralisirt, eingedampft und theils durch Krystallisation, theils durch Fällung mit Alkohol Chlorbaryum und unzersetztes Phenylbiguanidchlorhydrat (von diesem circa 1 *g*) entfernt. Zu der ziemlich concentrirten alkoholischen Mutterlauge wird nun Äther gesetzt, wobei sich ein Öl abscheidet, das nach mehrmaliger Behandlung mit dem Fällungsmittel krystallisirt.

5. Die vereinigten Ätherauszüge geben nach dem Eindampfen und Behandeln mit Thierkohle auf Zusatz von Gold-

[1] Steiner, B. d. D. ch. G. 8, 519.

chlorid neben etwas Gold eine Krystallisation von kurzen gelbbraunen Nadeln, die, aus wenig warmem Wasser rasch umkrystallisirt, das bisher noch nicht bekannte Phenylguanidinaurochlorat darstellen (Gewicht: circa 1 *g*).

Analyse. *a)* 0·4077 *g* geben 0·1694 *g* Gold.
b) 0·2617 *g* geben 0·1700 *g* Kohlensäure und 0·0540 *g* Wasser.
c) 0·2683 *g* geben 23·0 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° und 722 *mm*.

	Berechnet für $C_7H_9N_3.HCl.AuCl_3$	Gefunden
C	17·7%	17·7%
H	2·1	2·3
N	8·9	9·4
Au	41·4	41·5.

6. Das in Äther Unlösliche gibt beim Mischen mit Goldchlorid die langen gelben Nadeln von Guanidinaurochlorat in zur Goldbestimmung knapp ausreichender Menge.

0·1465 *g* geben 0·0719 *g* Gold.

	Berechnet für $CH_5N_3.HCl.AuCl_3$	Gefunden
Au	49·3%	49·2%.

7. Die Mutterlauge davon wird mit Schwefelwasserstoff vom Gold befreit, eingedampft und mit Salpetersäure versetzt; das entstehende Harnstoffnitrat liefert endlich einige Krystalle von reinem, bei 132° schmelzenden Carbamid.

II. Über zweifach substituirte Biguanide.

Diäthylbiguanid $(C_2H_5)_2N.CNH.NH.CNH.NH_2$.

Schmilzt man gleiche Theile Diäthylaminchlorhydrat mit gepulvertem Dicyandiamid (nach dem von Smolka und Friedreich[1] auf Biguanid angewendeten Verfahren) zusammen und

[1] Monatshefte f. Ch. **10**, 86.

erhält die Temperatur der Masse einige Stunden auf etwa 130°, so gibt die Schmelze nun starke Biguanidreaction mit Kupfersulfat+Lauge.[1] Das Reactionsproduct kann dann, um nicht angegriffenes Dicyandiamid zurückzugewinnen, mit Chloroform ausgezogen werden, wobei Diäthylamin- und Diäthylbiguanidchlorhydrat in Lösung gehen, während Dicyandiamid übrig bleibt. Wird nach dem Verjagen des Chloroforms mit Wasser aufgenommen und Kupfervitriol und überschüssige Lauge zugesetzt, so bekommt man einen schwer löslichen, rosenrothen, sehr voluminösen, schlecht zu filtrirenden Niederschlag, der den grössten Theil des entstandenen Biguanids enthält. Derselbe wird behufs Reinigung in verdünnter Schwefelsäure gelöst und wieder mit Lauge gefällt. Dabei beobachtete ich Folgendes: Die einen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure enthaltende Lösung hat die Farbe der Kupfervitriolsolution. In dem Masse, als Lauge zugesetzt wird, nimmt die Farbe an Intensität zu, bis sie etwa die einer ammoniakalischen Kupferlösung erreicht, dann erst erfolgt Trübung und Bildung des (krystallinischen) Niederschlages. Dieser ist in viel Wasser löslich, die Lösung wird durch Ätznatron oder Natriumsulfat gefällt. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Braunfärbung. Die Verbindung reagirt neutral. In der wässerigen Lösung erzeugt Baryumchlorid einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Offenbar liegt hier das schwefelsaure Salz des Diäthylbiguanidkupfers vor. Eine Analyse habe ich nicht ausgeführt, weil sich der Niederschlag beim längeren Auswaschen zu verändern scheint.

Wird diese Kupferverbindung in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat vom Schwefelkupfer mit viel Alkohol versetzt, so fällt saures Diäthylbiguanidsulfat $(C_2H_5)_2N.CNH.NH.CNH.NH_2.H_2SO_4+3H_2O$ als weisser Niederschlag zu Boden. Nach

[1] Wird die Probe dann noch mit Chloroform geschüttelt, so geht die rothe Kupferverbindung in dieses über. Ähnlich verhalten sich das unten zu besprechende β-Diphenylbiguanid, ferner Phenyl- und Isobutylbiguanid. Dagegen bleibt das Chloroform farblos bei Biguanid, Methyl-Äthylbiguanid und Dicyandiamidin. Auch Nickel- und Kobaltdiäthylbiguanid wandern ins Chloroform, ersteres mit goldgelber, letzteres mit granatrother Farbe.

dem Absaugen und Waschen mit Alkohol ist das Präparat analysenrein:

1. 0·2136 *g* bei 100—102° getrocknete Substanz geben 0·2888 *g* Baryumsulfat.

2. 0·2769 *g* geben 0·2840 *g* Kohlensäure und 0·1725 *g* Wasser.

3. 0·2230 *g* geben 56·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° und 728 *mm*.

Wasserbestimmung. 0·6905 *g* lufttrockene Substanz verlieren beim Erhitzen auf 100° 0·1241 *g*.

	Berechnet für $C_6H_{15}N_5.H_2SO_4$	Gefunden
C	28·2%	28·0%
H	6·7	6·9
N	27·3	27·7
SO_3	31·4	31·6.

	Berechnet für 3 Moleküle	Gefunden
Krystallwasser	17·5%	17·9%.

Die Ausbeute entspricht zum Theile wegen der unvermeidlichen Verluste etwa dem vierten Theile der theoretisch berechneten: aus 15 *g* Dicyandiamid wurden statt 50 *g* nur 13 *g* Sulfat erhalten.

Eigenschaften. Das Diäthylbiguanidsulfat bildet schneeweisse, oft büschelig gruppirte, kleine, flache Prismen, die im Wasser löslich sind, während Alkohol und Äther nichts davon aufnehmen; es reagirt stark sauer. Beim Titriren mit Lauge wird jene Menge gebraucht, welche der halben im Salz enthaltenen Säuremenge entspricht.

0·7143 *g* wasserfreies Salz brauchen zur Neutralisation 9·7 *cm*³ Barytwasser (1 *cm*³ = 19·71 *mg* Ba), die Rechnung verlangt 9·73 *cm*³. Aus dem Filtrat vom $BaSO_4$ krystallisirt (nach Entfernung des Lakmusfarbstoffes mit Thierkohle) das neutrale Sulfat in farblosen Nadeln.

Erhitzt, sintert die getrocknete Substanz gegen 185°, bei 197° tritt unter starkem Schäumen Schmelzung ein. Selbstverständlich gibt der Körper die „Cyanamidreaction“.[1]

[1] Emich, Monatshefte f. Ch. **10**, 323.

Da es nicht der Zweck der Arbeit war, weitere Salze des Diäthylbiguanids darzustellen, habe ich davon Abstand genommen und nur noch einen Spaltungsversuch ausgeführt, durch welchen bewiesen wird, dass die beiden Äthylgruppen noch mit demselben Stickstoffatom in Verbindung stehen.

Versuch. 5 *g* saures Diäthylbiguanidsulfat und 15 *g* Ätzbaryt werden mit circa 40 *cm*³ Wasser 3—4 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wird destillirt, das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen, dann eingedampft und mit Chloroform extrahirt: in Lösung geht Diäthylaminchlorhydrat, welches in das Platindoppelsalz verwandelt wird, ungelöst bleibt Salmiak.

Platinbestimmung. 0·4357 *g* geben 0·1530 *g* Platin.

	Berechnet für $[(C_2H_5)_2NH.HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt...........	35·3%	35·1%.

β-Diphenylbiguanid $(C_6H_5)_2N.CNH.NH.CNH.NH_2$ entsteht sowohl durch Zusammenschmelzen von Diphenylaminchlorhydrat mit Dicyandiamid, wie auch beim Erhitzen der gemischten alkoholischen Lösungen.[1]

Versuch. 6 *g* nach Hofmann bereitetes Diphenylaminchlorhydrat[2] werden mit 2·2 *g* Dicyandiamid (1 Mol. : 1 Mol.) und circa 30 *cm*³ 95procentigem Weingeist 3 Stunden auf 100° erhitzt. Der klar gebliebene Rohrinhalt wird zur Abscheidung von unverändertem Diphenylamin mit viel Wasser versetzt und nach dem Filtriren mit überschüssiger Lauge gemischt. Dabei trübt sich die Flüssigkeit zuerst milchig, später erstarrt sie zu einem Brei der feinsten, dicht verfilzten, weissen Nadeln, welche filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, nochmals in Säure gelöst und mit Lauge gefällt werden. Die Ausbeute ist schlecht und beträgt vielleicht 1 *g*.

Der so erhaltene Körper reagirt stark alkalisch, ist in Weingeist leicht löslich, schmilzt bei 160—162° unter Zersetzung,

---

[1] Nach Smolka-Friedreich's auf Biguanid, Äthyl- und Phenylbiguanid angewendetem Verfahren, Monatshefte f. Ch. 9, 228 ff.

[2] Annalen d. Chemie, **132**, 163.

gibt mit Kupfervitriollösung rothe Krystalle wie die übrigen Biguanide und ist zweifelsohne das freie β-Diphenylbiguanid. Mit Liebermann's Schwefelsäure erzeugt die Verbindung, wenn rein, keine Färbung.

Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse von Salzen ermittelt.

Nitrat. Löst man die Base in verdünnter Salpetersäure, bis neutrale Reaction eintritt, so krystallisirt beim Eindampfen ein Nitrat, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Es entspricht der Formel $C_2H_5(C_6H_5)_2N_5.HNO_3$.

Analyse. 1. 0·2598 *g* geben 0·5054 *g* Kohlendioxyd und 0·1257 *g* Wasser.

2. 0·2160 *g* geben 52·0 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 21° und 743 *mm*.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_5.HNO_3$	Gefunden
C	53·16%	53·04%
H	5·06	5·38
N	26·6	26·8.

Eigenschaften. Farblose Prismen, die bei 201—203° unter Schwärzung und lebhaftem Schäumen schmelzen. Reagirt neutral. (Bamberger's salpetersaures Diphenylguanylguanidin[1] bildet Nadeln, die zu blumenkohlartigen Massen gruppirt sind und 231° zum Schmelzpunkt haben.)

Sulfate. Wird die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Schwefelsäure versetzt, so fällt (namentlich auf Zusatz von Äther) ein saures Sulfat von der Zusammensetzung $[C_2H_5(C_6H_5)_2N_5]_2\ 3H_2SO_4$ nieder, welches aus Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, in kugeligen Nadelaggregaten krystallisirt.

Schwefelsäurebestimmung. 1. 0·4184 *g* bei 100° getrockneter Substanz[2] geben 0·3704 *g* Baryumsulfat.

2. 0·1916 *g* geben 0·1698 *g* Baryumsulfat.

---

[1] L. c.

[2] Das Trocknen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst Zersetzung erfolgt.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
SO_3	30·0%	30·4%	30·4%.

3. Titrirversuch. 0·276 *g* Substanz verbrauchen zur Neutralisation 4·7 cm^3 Barytwasser (1 cm^3 = 19·71 *mg* Ba); zwei Drittel der im Salz enthaltenen Säuremenge entsprechen 4·72 cm^3. Aus dem Filtrat vom Baryumsulfat krystallisirt das neutrale Salz in schneeweissen asbestartigen Massen.

Spaltung des β-Diphenylbiguanids beim Erhitzen mit Kalk. Eine kleine Probe von saurem schwefelsaurem β-Diphenylbiguanid wird mit Calciumoxyd gemischt und im einseitig geschlossenen Röhrchen erhitzt. Es condensiren röthliche, ölige Tropfen, die beim Berühren mit einem Glasstab erstarren, nach dem Abpressen die Farbreactionen des Diphenylamins zeigen und bei 53° schmelzen. Nach Merz und Weith[1] liegt der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 54°. Der Kalk gibt an Wasser Cyamid ab, welches durch ammoniakalische Silberlösung nachgewiesen wird. Die Zersetzung erfolgt also ganz wie bei dem gewöhnlichen Biguanid,[2] und sie beweist, dass sich das Diphenylamin ebenso leicht abspaltet, wie es mit dem Dicyandiamid in Reaction tritt.

Einen Theil der in dieser Arbeit angeführten Analysen verdanke ich Herrn Julian Freydl.

---

[1] B. d. D. ch. G. **6**, 1511.

[2] Emich, Monatshefte f. Ch. **10**, 323; seither habe ich die Reaction auch mit Methyl-, Isobutyl- und Phenylbiguanid ausgeführt.

Notizen über das Guanidin

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

1. Pikrinsaures Guanidin.

Gleich dem Methylguanidin[1] gibt auch das gewöhnliche Guanidin eine schwerlösliche Pikrinsäureverbindung, welche zur Erkennung und Bestimmung dieser Base dienen kann. Da wir bekanntlich ausser dem von A. W. Hofmann beschriebenen Golddoppelsalz $CH_5N_3 . HCl . AuCl_3$[2] keinen zum Nachweis des Guanidins besonders geeigneten Körper kennen, habe ich diese bisher nicht beschriebene Verbindung zum Gegenstand einer kleinen Untersuchung gemacht.

Versetzt man eine nicht sehr stark verdünnte Guanidinsalzlösung mit wässeriger Pikrinsäure, so erhält man augenblicklich einen Niederschlag von Guanidinpikrat, das nach dem Waschen mit kaltem Wasser analysenrein ist.

0·3496 *g* exsiccatortrockene Substanz verlieren beim Erhitzen auf 100° nicht mehr an Gewicht und geben, nach Dumas verbrannt, 94·0 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° und 728 *mm*.

	Berechnet für $CH_5N_3 . C_6H_2OH(NO_2)_3$	Gefunden
N.	29·2%	29·4%

[1] Brieger, Ptomaine, III, 33.

[2] Berliner Berichte. 1, 146.

Der Niederschlag ist von sattgelber Farbe, fällt rasch zu Boden und zeigt bei mikroskopischer Betrachtung zwar mannigfaltige, jedoch höchst charakteristische Formen, von denen die nebenstehende Figur, welche etwa 300 facher Vergrösserung entspricht, eine Vorstellung machen soll. Die Gestalten lassen sich, wie leicht zu erkennen, auf die Form *a* zurückführen, an welcher das Kreuz die Auslöschungsrichtungen andeutet.

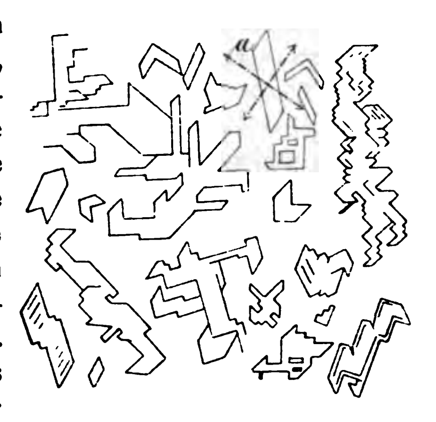


Fig. 1.

Kaltes Wasser löst das Salz nur in sehr geringer Menge.

¼ l der bei 9° C. gesättigten Lösung gab nach dem Eindampfen 0·0942 *g* Rückstand, d. h.

100 Theile Lösung enthalten ....0·038 Theile oder
1 Theil Guanidinpikrat erfordert ....2630 „ Wasser.

In heissem Wasser ist die Verbindung leichter löslich; kalter Alkohol und Äther nehmen nur wenig auf. Verdünnte Säuren und Laugen scheinen ohne Einwirkung zu sein, während dieselben Reagentien im concentrirten Zustande das Salz rasch auflösen.

Das pikrinsaure Guanidin reagiert neutral.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt es bei 280° noch nicht (Methylguanidinpikrat schmilzt bei 192° [Brieger]), am heissen Platinblech verbrennt es rasch mit heller, russender Flamme unter Hinterlassung kohligen Rückstandes. Durch Schlag explodirt es weder für sich allein, noch mit Salpeter gemischt, wohl aber detonirt ein Gemenge mit Kaliumchlorat sehr heftig.

Zur Erkennung und Bestimmung des Guanidins als pikrinsaures Salz. Will man den Niederschlag in den erwähnten charakteristischen Formen erhalten, so dürfen die Lösungen nicht zu concentrirt gewählt werden. Die des Guanidinsalzes mag $^1/_{10}$—1 procentig, die der Pikrinsäure kalt gesättigt sein. Sind übrigens aus zu starken Lösungen

undeutliche Krystalle ausgefallen, so braucht man den Niederschlag nur aus heissem Wasser umzukrystallisiren, um zu den gewünschten Gestalten zu gelangen.[1]

Dass die Reaction ziemlich empfindlich ist, geht aus Folgendem hervor: Guanidinlösungen, die einen Theil Base (= 1·5 Theile Carbonat) in 1000 Theilen Wasser enthalten, werden augenblicklich, solche, die dieselbe Menge in 2500 Theilen enthalten, nach wenigen Secunden gefällt, und selbst bei 5000-facher Verdünnung entsteht nach einigen Minuten ein deutlicher Niederschlag.

Selbstverständlich kann das pikrinsaure Guanidin zur annähernden quantitativen Bestimmung der Base dienen. Zum Beweise hiefür folgende Beispiele:

1. 0·3887 *g* Guanidincarbonat werden in circa 100 cm^3 Wasser gelöst und mit einer heissen wässerigen Lösung von circa 1 *g* Pikrinsäure versetzt. Nach zwei Tagen wird der Niederschlag auf gewogenem Filter gesammelt, viermal mit kaltem Wasser gewaschen, endlich bei 100° getrocknet. Er wiegt 1·1678 *g*.

2. 0·2632 *g* Guanidincarbonat, in überschüssiger, stark verdünnter Salzsäure gelöst, nach der Fällung 12 Stunden stehen gelassen, im Übrigen wie früher behandelt, geben 0·7940 *g* Pikrat.

Beim ersten Versuch wurden 0·239 *g* Guanidin statt 0·255 *g*, oder 93·8 Theile statt 100 Theilen, beim zweiten 0·1626 *g* statt 0·1725 *g*, oder 94·2 Theile statt 100 Theilen erhalten.

Gegenüber der erwähnten Hofmann'schen Methode, das Guanidin als Aurochlorat nachzuweisen, hat die Fällung als Pikrat zwei Vortheile: Erstens ist sie, wie schon gesagt, bei sehr verdünnten Lösungen anwendbar, zweitens ermöglicht sie die Erkennung des Guanidins in Fällen, wo eine grössere Menge von Verunreinigungen die Entstehung der charakteristischen

---

[1] Ich habe die Reaction mit den verschiedensten Guanidinsalzen (Carbonat, Chlorhydrat, Sulfat, Nitrat, Oxalat, Rhodanat) und auch mit Guanidin von verschiedener Abkunft (aus Rhodanammon, Cyanamid, Chlorpikrin) stets mit positivem Erfolg ausgeführt, nur bei dem aus Methylbiguanid erhaltenen Guanidin wurden ausser den in Rede stehenden Formen auch Aggregate von Nadeln erhalten, die ihre Gestalt trotz oftmaligen Umkrystallisirens behielten. Eine Verwechslung mit Methylguanidin war dabei ausgeschlossen. Hier bleibt noch ein Punkt aufzuklären.

Nadeln des Golddoppelsalzes verhindert. Allerdings muss dann der Pikrinsäureniederschlag oft mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, ehe die oben abgebildeten Platten zum Vorschein kommen, allein diese Operation (welche ich bei Anwendung der Reaction immer empfehlen möchte!) kann mit minimalen Mengen leicht vorgenommen werden.

2. Verhalten des Guanidins zu unterbromigsaurem Natrium.

Bekanntlich spaltet eine wässerige Harnstofflösung bei der Behandlung mit überschüssiger, concentrirter, kalter Natriumhypobromitlösung fast den Gesammtstickstoff ab. Führt man einen solchen Versuch mit Guanidin (-Carbonat) aus, so erhält man sehr annähernd zwei Drittel des darin enthaltenen Stickstoffes in Gasform. Die Bestimmungen wurden nach dem von Knop[1] für die Harnstoffermittlung angegebenen Verfahren mittelst Hüfner's Apparat[2] vorgenommen.

1. 0·1254 *g* Guanidincarbonat geben nach einer halben Stunde 36·0 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° und 736 *mm* oder 31·5% N.

2. 0·0635 *g* geben nach 16 Stunden 18·3 cm^3 Gas bei 20° und 726 *mm* oder **31·5**% N.

3. 0·1049 *g* geben nach 16 Stunden 30·1 cm^3 bei 20° und 726 *mm* oder **31·3**% N.

Die Rechnung verlangt für zwei Drittel des Stickstoffes **31·1**%.

Höchstwahrscheinlich findet die Umsetzung nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} NH_2 \quad\quad O \\ C{=}NH \;+\; O \;=\; OCNH + 2H_2O + N_2 \\ NH_2 \quad\quad O \end{array}$$

statt. Die Gründe hiefür sind:

[1] Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie, 9, 225.

[2] Journal für praktische Chemie [2], 3, 7.

1. Die Analogie mit der Harnstoffspaltung:

$$\begin{matrix} & NH_2 & & O & \\ C=O & & + & O & =OCO+2H_2O+N_2; \\ & NH_2 & & O & \end{matrix}$$

2. die Thatsache, dass von den dem Guanidin verwandten Körpern, welche daraus so leicht entstehen: Cyansäure, Cyanamid,[1] Harnstoff,[2] Ammoniak, die Cyansäure der **einzige** ist, welcher mit Hypobromit keinen Stickstoff entwickelt.

Ich habe vorläufig darauf verzichtet, die Cyansäure direct nachzuweisen.

3. Verhalten des Guanidins zu Bacterien.

Im Gegensatze zu dem so leicht durch Fermente hydrolitisch spaltbaren Harnstoff erweist sich das Guanidin gegen Bacterien sehr beständig.

Versuch. Es werden 10 *g* Guanidincarbonat unter Zusatz von 1 *g* Kaliumcarbonat, 0·2 *g* Magnesiumsulfat und 0·1 *g* Chlorcalcium in 1 *l* Wasser gelöst und mit Phosphorsäure nach Thunlichkeit neutralisirt. Der Lösung wird nach einiger Zeit eine Vegetation von Penicillium glaucum, später, nachdem diese abgestorben, fauler Harn beigefügt. Von Zeit zu Zeit wird die in einem theilweise bedeckten Gefäss befindliche Mischung durch Zusatz von nicht sterilisirtem Wasser auf das Anfangsvolumen gebracht.

Trotz alldem kann selbst nach zehnmonatlichem Stehen keine Fäulniss beobachtet werden: die Flüssigkeit bleibt ziemlich klar, zeigt weder Kohlensäureentwicklung noch Fäulnissgeruch und enthält noch das gesammte zugesetzte Guanidin:

100 cm^3 der Flüssigkeit geben bei der Fällung mit Pikrinsäure (s. o.) 3·069 *g* Niederschlag, entsprechend 0·959 *g* Carbonat statt 1·000 *g*.

---

[1] Emich, Monatshefte für Chemie, **10**, 334.

[2] Baumann, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, **6**, 1376.

An der Oberfläche waren einige weisse Häutchen aufgetreten, welche sich als Bacterien enthaltend erwiesen. Herr Dr. E. Kramer, welcher die Freundlichkeit hatte, dieselben einer näheren Prüfung zu unterziehen, bemerkt über sie Folgendes:

„Die auf Guanidinlösungen Decken bildenden Bacterien sind etwa 1 μ dicke und 2 μ lange Bacillen, die im hängenden Tropfen lebhafte Bewegungen zeigen. Auf zuckerhältiger Nährgelatine entwickeln sie sich sehr gut und verflüssigen dieselbe äusserst rasch. Die verflüssigte Gelatine ist geruchlos, der genannte Bacillus scheint somit keine echte Fäulnissbacterie zu sein. Die Bacillen in den Decken bilden äusserst lange Ketten mit 50 und mehr Gliedern. Auch scheinen sie sporenbildend zu sein.“

Kräftige antiseptische Wirkungen besitzt das Guanidin nicht. Nährgelatine, welche mit $^1/_2$, 1 und $2^0/_0$ Guanidinchlorhydrat versetzt und mit fauler Gelatine inficirt wurde, ging rasch in Zersetzung über. Bei Gegenwart von $5^0/_0$ Chlorhydrat entwickelten sich nur mehr Schimmelpilze und eine $10^0/_0$ Guanidinsalz enthaltende Gelatine blieb viele Tage hindurch klar.

Somit ist das Guanidin für niedrige Organismen kein so heftiges Gift, wie höheren Thieren gegenüber.[1]

---

[1] Vergl. z. B. Gergens und Baumann, Pflügers's Archiv, **12**, 205 Jahresbericht für Thierchemie, **6**, 71) oder Putzeys und Swaen, daselbst 597.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. II. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

IV. SITZUNG VOM 5. FEBRUAR 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft X (December 1890) des XI. Bandes der Monatshefte für Chemie vor, womit dieser Band abgeschlossen ist.

Das w. M. Herr Prof. Dr. C. Toldt überreicht eine von Dr. M. Holl, Professor an der k. k. Universität in Graz, eingesendete Abhandlung: „Über die Entwickelung der Stellung der Gliedmassen des Menschen".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Beitrag zur Bildungstheorie des Erdöles und Erdwachses", von Herrn R. Zaloziecki, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg.
2. „Über die fossilen wirbellosen Thiere der Steinkohlen- und Permformation Böhmens", von Herrn Prof. Johann Kušta an der Oberrealschule in Rakonitz.

Das c. M. Herr k. und k. Oberst des Armeestandes Albert v. Obermayer legt eine Abhandlung vor, betitelt: „Zur Erklärung einer, mit der fortführenden Entladung der Elektricität verbundenen Anziehungserscheinung".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Poche, Guillaume, Origine des Forces de la Nature; nouvelle Théorie, remplaçant celle de l'attraction. Paris 8°.

V. SITZUNG VOM 19. FEBRUAR 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—IX (October-November 1890) der Abtheilung II. a., XCIX. Bd., der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Dr. J. Klemenčič in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Über die Reflexion von Strahlen elektrischer Kraft an Schwefel- und Metallplatten".

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet eine dritte Mittheilung unter dem Titel: „Über das Gift und die Zellen der bösartigen Geschwülste (Krebse)".

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak legt den zweiten Theil seiner Arbeit: „Über die Chloritgruppe" vor.

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. Bohuslaw Brauner in Prag unter dem Titel: „Volumetrische Bestimmung des Tellurs". II. Theil.

Das C. M. Herr Oberst A. v. Obermayer des Armeestandes legt eine Abhandlung vor: „Untersuchungen über die Entladung der Elektricität aus Spitzen in verschiedenen Gasen bei verschiedenen Drucken".

Herr Prof. Guido Goldschmiedt überreicht zwei im I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeiten:

1. „Über die Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäureäthylester", von Prof. G. Goldschmiedt und L. Egger.

2. „Über die Reactionsproducte von Benzylamin und Glycolchlorhydrin“, von Prof. G. Goldschmiedt und Dr. R. Jahoda.

Herr Dr. S. Oppenheim, Privatdocent für Astronomie an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung „Bestimmung der Bahn des Planeten (290) Bruna.“

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Escherich G., v., und Weyr E., Monatshefte für Mathematik und Physik. I. Jahrgang, Wien, 1890. 8°.

Volumetrische Bestimmung des Tellurs, eine maassanalytische Studie, II. Theil

von

Dr. Bohuslav Brauner.[1]

(Mit 1 Textfigur.)

Dritte Methode.

Bekanntlich werden alkalische Lösungen von telluriger Säure (Alkalitellurite) durch Einwirkung von Chlor nach Berzelius[2] in tellursaure Salze umgewandelt, doch geht diese Umwandlung nach Oppenheim[3] nur langsam von statten. Ich untersuchte die Einwirkung von Jod auf tellurigsaure Alkalien und erwartete, dass die Reaction etwa wie folgt, vor sich gehen wird:

$$Na_2TeO_3+J_2+2NaHCO_3 = Na_2TeO_4+2NaJ+2CO_2+H_2O \quad a)$$

oder

$$Na_2TeO_3+J_2+2NaOH = Na_2TeO_4+2NaJ+H_2O. \quad b)$$

Setzt man zur wässerigen Lösung des normalen Natriumtellurits etwas Stärkekleister und dann eine Lösung von Jod in Jodkalium, so bringt schon der erste Tropfen Jodlösung eine intensive Blaufärbung hervor, als ob gar keine Oxydation statt-

[1] Vergl. I. Theil, Bd. XCIX, Abth. II. b., October 1890.
[2] Berzelius, Pogg. Ann., 32, S. 23.
[3] Oppenheim, Journ. f. prakt. Chem., 71, 266.

finden würde. Die Färbung verschwindet aber nach einiger Zeit, um bei weiterem Jodzusatz wieder vorübergehend aufzutreten. Die Oxydation durch Jod ist also nur eine allmälige, und eine eingehende Untersuchung dieses Verhaltens zeigte, dass überschüssige Jodlösung die tellurige Säure anfangs zwar etwas rascher zu Tellursäure oxydirt, doch erfolgt die Umwandlung immer langsamer, und selbst ein grosser Überschuss der Jodlösung lässt nach 24stündiger Einwirkung in der Kälte etwas tellurige Säure unoxydirt, wenn auch die durch eine Reihe von Versuchen ermittelte Menge verbrauchter titrirter Jodlösung (es wurde stets der Überschuss von Jod durch titrirte arsenige Säure bestimmt) mit der theoretischen Jodmenge übereinstimmend gefunden wurde. Es wurde also etwas mehr Jod verbraucht als zur Oxydation nöthig, und dieser Mehrverbrauch wird durch die allerdings nur allmälige, aber in 24 Stunden merkliche Einwirkung von Jod auf das stets zugesetzte Natriumbicarbonat bedingt.

Bei der Einwirkung von Jod auf Alkalitellurite in der Wärme findet die Oxydation zu Tellursäure rascher statt. Bei den zur Erforschung dieses Verhaltens angestellten quantitativen Versuchen wurden Lösungen gewogener Mengen Tellurdioxyd in Natronlauge, enthaltend mehr oder weniger derselben im Überschuss, mit Jodlösung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach erfolgter Entfärbung wurde frische Jodlösung so lange zugesetzt, bis die Färbung durch freies Jod nach längerem Erhitzen nicht mehr verschwindet. Unter diesen Umständen ist die Oxydation nach 10—15 Minuten dauernder Einwirkung meistens eine vollständige, wenn nur der Überschuss der Jodlösung zwei- bis dreimal soviel beträgt als zur Umwandlung nöthig. Da bei dieser Operation merkliche Mengen von Jod in Dampfform entweichen, so sind die Versuche in geschlossenen Gefässen auszuführen. Es liegt nun ein Gemenge von Natriumtellurat mit Kaliumjodid, -Jodat und freiem Jod vor und aus diesem Gemenge sollte nach erfolgtem Erkalten bis zur sauren Reaction zugesetzte verdünnte Salzsäure das zur Oxydation unverbrauchte, gebundene Jod wieder freimachen, da die anwesende Tellursäure in v dünnter salzsaurer Lösung aus Jodkalium sofort kein Jod a scheidet.

Führt man nun den Versuch in der beschriebenen Weise aus, indem man, nach erfolgtem Erkalten, sehr verdünnte Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction zusetzt, so wird in der That Jod frei, und wenn man dessen Menge bestimmt, indem man titrirtes Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung zusetzt und die so ermittelte Jodmenge von der ursprünglich zugesetzten abzieht, so überzeugt man sich, dass die zur Oxydation verbrauchte Jodmenge bei verschiedenen mit derselben Substanzmenge ausgeführten Versuchen verschieden gross ist, stets aber grösser als die Berechnung verlangt. Wird nach Entfärbung durch Thiosulfat wieder etwas freie Salzsäure zugesetzt, so tritt wiederum freies Jod auf, das durch Thiosulfat entfärbt wird, bis bei weiterem Säurezusatz endlich eine schwache Braunfärbung auftritt, die auch durch überschüssiges Thiosulfat nicht beseitigt werden kann, so dass das Ende der Reaction unsicher wird.

Die hier dargelegten Erfahrungen sind auf in der verschiedensten Weise variirte Versuche, über 30 an der Zahl, gestützt, die ich aber als negativ nicht anführe, um alles Überflüssige zu vermeiden. Es ergibt sich aus denselben der Schluss, dass die angeführte jodometrische Bestimmungsmethode, obwohl im Princip einfach, auf tellurige Säure unanwendbar ist:

1. weil die Oxydation durch Jod eine nur allmälige ist, und
2. selbst wenn dieselbe durch längere Einwirkung in der Wärme vollständig wird, lässt sich der Überschuss zugefügter Jodlösung nicht scharf bestimmen.

Vierte Methode.

Nachdem es sich aus dem Verhalten der tellurigen Säure gegen Chromsäure in salzsauren und gegen Jod in alkalischer Lösung ergeben hatte, dass die Oxydation zu Tellursäure nur langsam vor sich geht, wendete ich meine Aufmerksamkeit einem energischeren Oxydationsmittel, dem Kaliumpermanganat, zu. Aus der Analogie des Tellurs mit dem Antimon könnte man wohl erwarten, dass die Reaction in salzsaurer Lösung wie folgt verlaufen wird:

$$2KMnO_4 + 6HCl + 5TeO_2 = 2KCl + 2MnCl_2 + 3H_2O + 5TeO_3. \quad a)$$

Versuche in salzsaurer Lösung.

Versetzt man eine salzsaure Lösung von Tellurdioxyd mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, so färbt sich die Flüssigkeit von gebildetem Manganchlorid braun und bei weiterem Zusatz des Permanganats entströmt der Lösung ein deutlicher Chlorgeruch. Gleichzeitig geht die tellurige Säure in Tellursäure über und das Ende der Reaction lässt sich durch eine eigenthümliche rothbraune Färbung erkennen, welche der Lösung das überschüssige unveränderte Kaliumpermanganat ertheilt. Der Vorgang erfolgt, wie sich auch aus der Analogie mit dem Verhalten schwefelsaurer Lösungen ergibt (vergl. unten) nach dem Schema:

$$2KMnO_4 + 8HCl + 4TeO_2 = 2KCl + Mn_2Cl_6 + 4H_2O + 4TeO_3. \quad b)$$

Das Manganchlorid ist ohne Einwirkung auf tellurige Säure, es kann aber durch Zusatz von Ferrosulfat zerstört werden:

$$Mn_2Cl_6 + 2FeSO_4 = 2MnSO_4 + Fe_2Cl_6. \quad c)$$

Der Überschuss des zugesetzten Ferrosalzes wird durch Kaliumpermanganat zurücktitrirt.

Zur Ausführung des Versuches verwendet man eine nahezu $^1/_{10}$ normale Permanganatlösung, die man auf decinormale Oxalsäure stellt, und eine gleich starke Lösung von Ammoniumferrosulfat, berechnet die verbrauchten Mengen Ferrosalz und Permanganat, indem man sie als $^1/_{10}$ normale Lösungen ausdrückt, und findet nach Abzug der Cubikcentimeter Ferrosalz von den Cubikcentimetern Permanganat die zur Oxydation verbrauchte Menge Permanganat. Aus derselben lässt sich die Quantität Tellurdioxyd berechnen, als ob die Reaction nach dem Schema *a)* verlaufen würde. Da jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normales Permanganat 0·0008 *g* disponirbaren Sauerstoff enthält, so wird dadurch 0·00798 $g = {}^1/_{20000}$ Mol. Gew. TeO_2 angezeigt. Die Lösung enthielt stets etwas Schwefelsäure, um das Niederfallen von telluriger Säure beim Verdünnen mit Wasser zu verhindern.

	$KMnO_4$ zugesetzt cm^3	$FeSO_4$ zurück cm^3	$KMnO_4$ verbr.[2] cm^3	HCl cm^3	H_2O cm^3	TeO_2 verw. g	TeO_2 gef. g	TeO_2 in Proc.
(1)[1]	23·45	8·04	15·41	1	10	0·1020	0·1230	120·6
(2)	22·55	8·77	13·78	1	100	"	0·1100	107·8
(3)	20·65	7·04	13·61	1	150	"	0·1086	106·5
(4)	21·31	8·04	13·27	1	150	"	0·1059	103·8
(5)	21·21	8·04	13·17	1	150	"	0·1051	103·0
(6)	20·45	7·04	13·41	1	200	"	0·1071	105·0
(7)	20·11	8·41	11·70	3	50	0·0828	0·0934	112·8
(8)	21·23	10·28	10·95	3	100	"	0·0874	105·5
(9)	20·16	9·35	10·81	3	150	"	0·0863	104·2
(10)	20·23	9·35	10·88	3	200	"	0·0868	104·9
(11)	20·21	9·35	10·86	3	250	"	0·0867	104·7

Aus dieser Versuchsreihe sieht man, dass der Verbrauch an Permanganat im Vergleich mit der theoretischen Menge stets zu hoch ausfällt, und zwar desto höher, je grösser die Menge anwesender Salzsäure, oder im Allgemeinen, je concentrirter die Lösung. Bei Anwesenheit von viel Wasser verbraucht man aber ein wenig mehr Permanganat, um die der Endreaction entsprechende Färbung hervorzubringen.

Durch Zusatz von Ferrosulfat vor der Titration wird die Bildung von Manganchlorid verhindert, aber die Chlorentwicklung wird nicht beseitigt (Versuch 12, 13), so dass das Resultat ebenfalls zu hoch ausfällt. Auch die Titration bei Gegenwart von Mangansulfat, welche von Kessler und von Zimmermann mit grossem Erfolge bei der Bestimmung von Eisen in salzsaurer Lösung verwendet wurde, führte, obwohl das Resultat besser war, doch nicht zum Ziele, da die Endreaction nur ganz vorübergehend auftritt (Versuch 14). Ich bemerke noch, dass die Resultate höher oder niedriger ausfallen, je nachdem man das Permanganat rascher oder langsamer zusetzt.

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$FeSO_4$ zugef. cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	HCl cm^3	H_2O cm^3	TeO_2 verw. g	TeO_2 gef. g	TeO_2 in Proc.
12	29·85	16·08	13·77	1	100	0·1020	0·1100	107·8
13	29·85	16·08	13·77	1	100	"	0·1100	107·8
14	21·21	8·04	13·17	1	{ 100 / 15 $MnSO_4$ }	"	0·1051	103·0

[1] Die eingeklammerten fetten Zahlen bedeuten die Nummern der Versuche.

[2] Zur Oxydation.

Versuche in schwefelsaurer Lösung.

Die Reaction zwischen Kaliumpermanganat und einer schwefelsauren Lösung von Tellurdioxyd entspricht **nicht** dem Schema:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5TeO_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5TeO_3,$$

sondern dem Schema:

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 4TeO_2 = K_2SO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 4TeO_3,$$

da das in erster Phase der Reaction gebildete schwefelsaure Manganoxyd die tellurige Säure nicht zu oxydiren vermag.

Das Verhalten von Tellurdioxyd zur Schwefelsäure verschiedener Concentration ist von mir etwas eingehender untersucht worden, doch will ich darüber augenblicklich nur soviel mittheilen, als für den vorliegenden Zweck nöthig erscheint.

Feingepulvertes Tellurdioxyd löst sich in verdünnter Schwefelsäure nur schwer und selbst beim Kochen langsam auf, wobei ein Überschuss derselben in die oktaëdrische (tetragonale) Modification übergeht. Eine 20procentige Säure löst etwa 0·7%, eine 30procentige 0·85, eine 50procentige aber 4·4% ihres Gewichtes an Tellurdioxyd, wobei aber alle Lösungen stark „übersättigt" zu erhalten sind, indem nach einiger Zeit die gelöste Substanz sich zum grossen Theile ausscheidet, und zwar aus den verdünnten Lösungen als Krystalle des Dioxyds, aus den concentrirten als basisches Sulfat $TeO_2 . 2SO_3$ in prachtvollen Krystallen. Um also eine stabile Lösung von Tellurdioxyd zu erhalten, muss man ungefähr das Dreissigfache an halbverdünnter Säure zur Lösung eines Theiles Dioxyd anwenden.

Da die Lösung nur langsam erfolgt, so muss man das feingepulverte Dioxyd mit der Säure unter allmäliger Temperatursteigerung schütteln, damit nicht die sehr schwer löslichen Krystallkrusten der tetragonalen Modification entstehen.

Versetzt man eine solche Lösung mit Kaliumpermanganat, so bringen schon die ersten Tropfen eine Braunfärbung hervor und diese von Manganisulfat herrührende Farbe wird immer dunkler, bis die durch Zusatz von überschüssigem unveränderten

Permanganat auftretende rothbraune Färbung der Flüssigkeit das Ende der Reaction anzeigt.

Verläuft die Reaction in der That nach dem Schema *e)*, so muss sich die verbrauchte Menge Permanganat zu der aus dem Schema *d)* berechneten wie 5 : 4 verhalten, da ein und dieselbe Menge Permanganat im Falle *e)* 4 Moleküle, im Falle *d)* aber 5 Moleküle TeO_2 oxydirt. Dies bestätigte auch der folgende Versuch: 0·1508 *g* TeO_2 erfordern nach *d)* 18·9 cm^3 Permanganat, nach *e)* aber $18 \cdot 9 \times \frac{5}{4} = 23 \cdot 6\, cm^3$. Bei der Titration trat die rothe Farbe des überschüssigen Permanganats — auch an dem charakteristischen Absorptionsspectrum erkennbar — nach Zusatz von 24 cm^3 deutlich auf. Eine Reihe ganz analoger Versuche lieferte dasselbe Resultat, so dass die Reaction in der That dem Schema *e)* entspricht.

Zurücktitriren mit Ferrosulfat.

Bei der oben beschriebenen Titration lässt sich ein der Flüssigkeit entströmender merklicher Ozongeruch wahrnehmen und die anfangs klare, rothbraune Flüssigkeit trübt sich nach einigen Minuten von ausgeschiedenem Manganoxydhydrat. Diese Trübung tritt desto später ein, je mehr freie Schwefelsäure die Lösung enthält. Um nun die höheren Manganverbindungen zu zerstören, wurde eine mit Schwefelsäure angesäuerte $^1/_{10}$ normale Lösung von Ammoniumferrosulfat so lange hinzugefügt, bis die Flüssigkeit farblos und klar geworden, wonach der Überschuss des Ferrosalzes durch Permanganat oxydirt wurde. Nach Abzug der auf das Ferrosalz entfallenden Menge Permanganatlösung (Col. III) von dem ganzen zugesetzten Volum derselben (Col. II) ergibt sich die zur Oxydation von Tellurdioxyd verbrauchte Menge Permanganat (Col. IV).

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$FeSO_4$ zurück cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	TeO_2 verw. *g*	TeO_2 gef. *g*	in Proc.
(15)	27·11	9·10	18·01	0·1418	0·1437	101·4
(16)	26·06	8·04	18·02	„	0·1437	101·4
(17)	25·96	8·04	17·92	„	0·1430	100·9
(18)	25·96	8·04	17·92	„	0·1430	100·9

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$FeSO_4$ zurück cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	TeO_2 verw. g	TeO_2 gef. g	in Proc.
(19)	20·94	7·93	13·01	0·1020	0·1038	101·8
(20)	21·74	8·92	12·82	"	0·1023	100·3
(21)	32·67	19·83	12·84	"	0·1025	100·5
(22)	19·96	8·20	11·76	0·0940	0·0940	100·0
(23)	19·15	7·18	11·97	"	0·0955	101·6
(24)	19·12	7·18	11·94	"	0·0953	101·4
(25)	19·85	7·18	11·87	"	0·0947	100·8
(26)	19·03	7·18	11·85	"	0·0946	100·6
					Im Mittel..	101·0

Man findet demnach im Mittel um ein Procent mehr Tellurdioxyd als die zum Versuche angewandte Menge beträgt, wobei ein Procent des activen Sauerstoffes des Permanganats als freier ozonhaltiger Sauerstoff entweicht. Die Versuchsfehler sind selbstverständlich desto grösser, je kleiner die angewandte Substanzmenge.

Zurücktitriren mit Oxalsäure.

Viel eleganter gestaltet sich das eben beschriebene Verfahren, wenn man das gebildete Manganoxydsalz durch Zusatz von decinormaler Oxalsäure zerstört. Erstens kann man diese Säure — und zwar ein und dieselbe Lösung — lange Zeit sowohl zum Zurücktitriren als auch zur Titrestellung des Permanganats [1] verwenden, und zweitens erhält man nach Zerstörung des Manganoxydsalzes eine absolut farblose Lösung, so dass das Ende der Reaction viel deutlicher auftritt als bei der Anwendung von Ferrosulfat; auch ist drittens die Oxalsäure wegen ihrer Stabilität dem leicht oxydirbaren Ferrosulfat vorzuziehen. Bei der Ausführung des Verfahrens fügt man zu der schwefelsauren Lösung des Telluroxyds das $^1/_{10}$-Permanganat bis zum deutlichen Vorwalten, was in der braunen Lösung nach kurzer Übung leicht zu erkennen ist, und fügt dann sogleich aus einer

[1] Ich löste zu meinen Versuchen 16 g $KMnO_4$ ($5\times3·2\,g$) in 5 l Wasser, liess die Lösung einige Zeit zur Ausscheidung von Manganoxyden stehen und erhielt eine Lösung, wovon 19·8 cm^3 20 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Oxalsäure oxydirten. Dieses Verhältniss blieb monatelang constant, falls nur beide Lösungen im Finsteren aufgehoben wurden.

zweiten Bürette $^1/_{10}$-Oxalsäure hinzu in einer Quantität, die etwas mehr als ein Drittel und weniger als die Hälfte des zugesetzten Permanganatvolums beträgt. Es tritt entweder sofort oder nach kurzem Erwärmen völlige Entfärbung der Lösung ein. Man erwärmt bis etwa 60°, titrirt bis zur schwachen Rothfärbung mit Permanganat und, nachdem man das Permanganat auf $^1/_{10}$ Normallösung umgerechnet hat, erhält man nach Abzug der Oxalsäuremenge die zur Oxydation des Tellurdioxyds nöthige Menge Permanganat. Durch Multiplication der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $KMnO_4$ mit 0·00798 (log = 7·90200) erhält man das Gewicht des Tellurdioxyds (Col. VI).

Es ist noch zu bemerken, dass die Oxalsäure beim Erwärmen mit Tellursäure auf 60° nicht oxydirt wird unter etwaiger Reduction der letzteren, wie man mit Rücksicht auf die Hyperoxydnatur der Tellursäure vielleicht erwarten könnte. Specielle Versuche haben gezeigt, dass auch nach fünf Minuten langem Kochen des Gemisches beider Säuren keine tellurige Säure gebildet wird.

Die folgende Versuchsreihe zeigt das Verhalten schwefelsaurer Lösungen von Tellurdioxyd (Col. V) zum Permanganat unter Zurücktitriren mit Oxalsäure.

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$\bar{O}$ zurück cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	TeO_2 verw. g	TeO_2 gef. g	in Proc.
(27)	33·5	15·0	18·5	0·1463	0·1476	100·9
(28)	33·5	15·0	18·5	0·1463	0·1476	100·9
(29)	26·6	11·9	14·7	0·1166	0·1173	100·6
(30)	24·7	9·95	14·75	„	0·1177	100·9
(31)	26·25	11·55	14·7	„	0·1173	100·6
(32)	29·07	10·0	19·07	0·1508	0·1522	100·9
(33)	25·45	6·3	19·15	„	0·1528	101·3
(34)	25·3	6·3	19·0	„	0·1516	100·5
(35)	20·83	8·0	12·83	0·1020	0·1024	100·4 Min.
(36)	20·93	8·0	12·93	„	0·1032	101·2
(37)	20·97	8·0	12·97	„	0·1035	101·5
(38)	21·43	8·5	12·93	„	0·1032	101·2
(39)	21·43	8·5	12·93	„	0·1032	101·2
(40)	17·89	6·0	11·89	0·0940	0·0949	100·9
(41)	47·68	16 0	31·68	0·2501	0·2528	101·1
(42)	42·25	15·0	27·25	0·2163	0·2175	100·5
(43)	42·67	15·0	27·67	0·2191	0·2208	100·8

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$\overline{O}$ zurück cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	TeO_2 verw. g	TeO_2 gef. g	in Proc.
(44)	29·74	10·87	18·87	0·1487	0·1506	101·3
(45)	27·83	8·89	18·94	„	0·1511	101·6
(46)	29·83	10·87	18·96	„	0·1513	101·7
(47)	74·28	23·21	51·07	0·4033	0·4075	101·0
(48)	46·23	15·0	31·23	0·2460	0·2500	101·3
(49)	60·51	23·0	37·51	0·2956	0·2993	101·3
(50)	20·44	7·0	13·44	0·1053	0·1073	101·8
(51)	20·40	7·0	13·40	„	0·1069	101·5
(52)	29·45	16·0	13·45	„	0·1073	101·8 Max.
(53)	26·39	13·0	13·39	„	0·1069	101·4
(54)	37·73	14·0	23·73	0·1880	0·1894	100·7
					Im Mittel. .	101·1

Aus der angeführten Versuchsreihe ergibt sich zunächst, dass die Menge $^1/_{10}$ normales Permanganat, welche tellurige Säure zu Tellursäure in schwefelsaurer Lösung oxydirt, im Mittel 101·1 beträgt statt der theoretischen = 100 gesetzten Menge. Dieser Mehrverbrauch an Permanganat erklärt sich durch die bereits erwähnte Entwickelung von freiem Sauerstoff, welche an dem starken, beim Einfliessen von Permanganat auftretenden Ozongeruch wahrgenommen werden konnte. Dass der Sauerstoff in der That in Gasform entwickelt wird, konnte durch den folgenden Versuch constatirt werden.

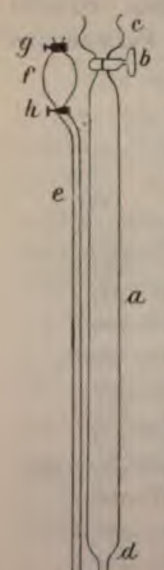


Fig. 1.

Die etwa 100 cm^3 fassende weite Glasröhre *a* ist oben mit einem Glashahn *b* und einem Trichteransatz *c* versehen. An den unteren verengten Theil *d* wird als Fortsetzung eine Capillarröhre *ee* angefügt. Dieselbe trägt an ihrem oberen Ende eine sehr dünnwandige weite Gummiröhre *f*. Die Capillarröhre und die Gummiröhre werden zunächst ganz mit Wasser gefüllt, dann wird *f* durch Ligaturen oder Quetschhähne *g* und *h* verschlossen und jetzt wird in die weite Glasröhre *a* zunächst die schwefelsaure Tellurlösung

von *c* aus eingegossen und nachher über dieselbe etwas schwefelsaures Wasser. Die letztere Lösung wird dann mit dem hinreichenden Volum Permanganatlösung vorsichtig überschichtet und damit ganz aufgefüllt, bis etwas davon in den Trichter *C* reicht. Nun wird der Hahn *b* geschlossen, die Ligatur bei *h* gelöst und die tellurige Lösung mit der Permanganatlösung durch Neigen des Apparates vermischt. Es tritt sofort Contraction der Flüssigkeit ein, aber das in *f* enthaltene Wasser dringt in den entstehenden leeren Raum ein. Ohne die genannte Vorrichtung würde durch die Verschlüsse des Apparates Luft von aussen eindringen, um das Vacuum zu erfüllen. Nach dem Vermischen beider Flüssigkeiten werden in der Flüssigkeit zahlreiche Gasblasen entwickelt und das Gas sammelt sich nach und nach unterhalb des Hahnes *b* an, wobei ein Theil der in der Röhre *a* enthaltenen Flüssigkeit durch die Capillare nach *b* zurückgedrängt wird, so dass das weite Gummirohr zu Anfang und Ende des Versuches die Rolle eines Reservoirs spielt. Durch Verdrängen des Gases in ein in *c* über Wasser befindliches kleines Eudiometer lässt sich leicht constatiren, dass es der Hauptsache nach aus Sauerstoff besteht (etwas Stickstoff kann aus der in den Flüssigkeiten gelösten Luft herrühren).

Die Menge des Gases ist im Übrigen nur gering, indem bei der Oxydation von 1·596 *g* TeO_2 ($^1/_{100}$ Mol. Gew.) 0·0016 *g* Sauerstoff oder 1·119 cm^3 entwickelt werden. Quantitative Versuche ergaben jedoch aus sofort anzuführenden Gründen ein etwas grösseres Gasvolum.

Die Ursache dieser Sauerstoff- und Ozonentwicklung ist nicht leicht sicherzustellen. Man könnte annehmen, dass ein Theil der nascirenden Sauerstoffatome des Permanganats sich zu Molekülen vereinigt, bevor er die tellurige Säure oxydiren kann. Auch könnte man annehmen, dass dieser freie Sauerstoff von der Zersetzung des bei der Reduction des Permanganats gebildeten sehr unbeständigen schwefelsauren Manganoxyds herrührt. Um wenigstens einiges Licht auf jenen Vorgang zu werfen, wurden die Bedingungen der nun anzuführenden Versuche in der Weise variirt, dass diese Sauerstoffentwickelung, im Mittel 1·1 Procent betragend, etwas grösser wurde.

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$\bar{O}$ zurück cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	TeO_2 verw. g	TeO_2 gef. g	in Proc.
(55)	30·61	10	20·61	0·1627	0·1645	101·1
(56)	31·89	10·92	20·97	"	0·1673	102·9
(57)	40·0	19	21·00	"	0·1676	103·0
(58)	36·95	12	24·95	0·1845	0·1991	107·9
(59)	36·56	12	24·56	"	0·1960	106·2
(60)	47·17	23	24·17	"	0·1939	104·5
(61)	36·40	13	23·40	"	0·1867	101·2

Der Versuch (55) wurde in der normalen Weise ausgeführt und ergab ein normales Resultat. Im Versuch (56) wurde das Permanganat zu der stark erwärmten Tellurlösung gefügt, im Versuch (57) wurde das ganze Volum Permanganat auf einmal mit der Tellurlösung gemischt, in den Versuchen (58), (59) und (60) liess man die oxydirte Tellurlösung mit dem zugefügten Permanganat je drei Stunden im Finsteren stehen, bevor mit Oxalsäure zurücktitrirt wurde, im Versuch (61) wurde die Titration in der Siedehitze ausgeführt.

Aus den Versuchen ergibt sich, dass die Sauerstoffentwickelung mit der Bildung des unbeständigen, unter Sauerstoffausscheidung zersetzbaren Manganisulfats zusammenhängt, insofern sie dadurch vergrössert wird. Die Titration bei erhöhter Temperatur ergibt jedoch bald ein höheres Resultat (56), bald dasselbe wie bei niederer Temperatur (61). In Bezug auf die weitere Erklärung der Entwickelung von freiem Sauerstoff verweise ich auf den unten ermittelten Einfluss verschiedener Schwefelsäuremengen (vergl. Versuch 64—79).

Könnte man die Versuche unter solchen Bedingungen ausführen, dass die Bildung des Manganoxydsalzes vermieden wird, so sollte man nach dem Obigen erwarten, dass die Entwickelung von freiem Sauerstoff viel geringer werden wird, so dass sich der Verbrauch an Permanganat der normalen, theoretischen Menge nähern müsste. Die Oxalsäure und das Ferrosulfat sind in der That Substanzen, welche die Manganoxydsalze zerstören, und zwar selbst im Momente ihrer Entstehung. Besonders auffallend ist das Verhalten der Oxalsäure, welche in der Kälte in Berührung mit Permanganat (als $^1/_{10}$-Lösungen) einige Zeit unverändert

bleibt. Vermischt man jedoch eine schwefelsaure Tellurdioxydlösung mit Oxalsäure und versetzt jetzt das Gemisch tropfenweise mit Permanganat, so tritt völlige Entfärbung ein, und zwar umso rascher, je mehr freie Schwefelsäure die Lösung enthält, und das Auftreten einer bleibenden Rothfärbung zeigt an, dass beide Säuren (d. h. die tellurige Säure und die Oxalsäure) völlig oxydirt sind. Dasselbe ist auch bei Gegenwart von Ferrosulfat der Fall.

Dieser Oxydation der tellurigen Säure bei Gegenwart von Oxalsäure oder Ferrosulfat entsprechen die folgenden Gleichungen:

$$4TeO_2 + H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 4TeO_3 + K_2SO_4 + \\ + 2MnSO_4 + 2CO_2 + 4H_2O \qquad f)$$

und

$$4TeO_2 + 2FeSO_4 + 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 4TeO_3 + \\ + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O. \qquad g)$$

Führt man die Versuche praktisch aus, indem man die Tellurlösung mit etwas mehr Oxalsäure oder Ammoniumferrosulfat versetzt als nach dem Schema *f)* nöthig (um die Endreaction klarer zu gestalten), so wird zwar kein schwefelsaures Manganoxyd gebildet, aber die Entwickelung von freiem Sauerstoff wird merkwürdigerweise dennoch nicht vermieden. Dies beweisen die Versuche (44), (45), (46) und (47), die bereits nach dieser Methode ausgeführt wurden, sowie die folgenden:

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$\bar{O}$ zugef. cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	TeO_2 verw. g	TeO_2 gef. g	in Proc.
62.	36·65	16	20·65	0·1627	0·1648	101·3
63.	44·47	21	23·47	0·1845	0·1873	101·5

Ein gleiches Resultat ergab die im Versuch (21) ausgeführte Titration bei Gegenwart von Ferrosulfat.

Da die Entwickelung von freiem Sauerstoff auch bei Abwesenheit von schwefelsaurem Manganoxyd stattfindet, so war der Grund davon noch weiter zu ermitteln. Es wurde in der That gefunden, dass diese Erscheinung in gewissem Grade eine Function des Schwefelsäuregehaltes der Lösung vorstellt.

In den folgenden Versuchen wurde eine gewogene Menge Tellurdioxyd in der geringsten Quantität reiner Natronlauge gelöst und abgemessene Volumina dieser Lösung mit wachsenden Quantitäten 42procentiger Schwefelsäure versetzt, wobei die zuerst ausgeschiedene tellurige Säure nach Zusatz von 1 cm^3 bereits wieder in Lösung ging. Im Folgenden sind nur die verbrauchten Volumina $^1/_{10}$ n. Permanganat angeführt, wobei die nach dem Schema *d)* berechnete Quantität = 100 gesetzt wird.

Erste Versuchsreihe. Verwendet: 0·1709 *g* TeO_2.

	$KMnO_4$ verbr. cm^3	in Proc.	H_2SO_4 1:1 cm^3
—	21·42	100	—
64	21·59	100·8	0·5
65	21·63	101·0	1·0
66	21·65	101·1	1·5
67	21·63	101·0	2·0
68	21·52	100·5	3·0
69	21·59	100·8	5·0
70	21·59	100·8	5·0
71	21·63	101·0	10·0
(72	21·78	101·7	20·0

Zweite Versuchsreihe. Verwendet 0·1437 *g* TeO_2.

	$KMnO_4$ verbr. cm^3	in Proc.	H_2SO_4 1:1 cm^3
—	18·01	100	—
73	18·21	101·1	10
74	18·29	101·6	20
75	18·41	102·2	30
76	19·06	105·8	50
77	19·19	106·6	100
78	20·42	113·4	25 [1]
79	21·13	122·9	50 [1]

Im Allgemeinen ist die Sauerstoffentwickelung desto grösser, je grösser die Menge anwesender Schwefelsäure. doch sind die Resultate bis auf unvermeidliche Versuchsfehler gleich, sobald

---

[1] Concentrirte Säure.

die anwesende Schwefelsäure 10 cm^3 nicht übersteigt. Man begreift auch, dass bei der Verdünnung mit Wasser der Verbrauch an Permanganat nicht geringer wird, eine Thatsache, die durch viele hier nicht angeführte Experimente bestätigt wurde.

Als wahrscheinliche Ursache des Mehrverbrauches an Permanganat und der damit verbundenen Sauerstoffentwickelung ist der Schwefelsäuregehalt der Tellurlösung anzusehen. Die Reaction ist demnach eine Eigenthümlichkeit der nascirenden Tellursäure und beruht wahrscheinlich darin, dass ein Theil der aus dem Permanganat nascirenden Sauerstoffatome sich zu zwei- und dreiatomigen Molekülen vereinigt.

Was nun die praktische Seite des Verfahrens anbelangt, so wird man bei der Titration schwefelsaurer Lösungen von Tellurdioxyd nach Abzug der auf die zugefügte Oxalsäure entfallenden Menge Permanganat für jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normalpermanganat statt der aus dem Schema *d)* berechneten Menge von 0·00798 *g* (log = 7·90200) nur 0·0078932 *g* (log = 7·89725) in Rechnung bringen, d. h. die Zahl verbrauchter Cubikcentimeter mit diesem corrigirten Factor multipliciren. Wendet man dieses Rechnungsverfahren auf die obige Versuchsreihe (Versuch 27 bis 54) an, so erhält man, mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Versuchsfehler, sehr befriedigende Resultate, denn selbst beim Minimalversuch (35) beträgt der absolute Fehler nur —0·0006 *g* und beim Maximalversuch (52) +0·0008 *g* TeO_2. Noch besser ist dies aus der folgenden Versuchsreihe ersichtlich:

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$\bar{O}$ zurück cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	TeO_2 verw. *g*	TeO_2 gef. *g*	Differenz in *g*
(80)	30·59	10	20·59	0·1627	0·1625	—0·0002
(81)	30·61	10	20·61	„	0·1627	0·0000
(82)	31·57	11	20·57	„	0·1623	—0·0004
(83)	34·34	11	23·34	0·1845	0·1842	—0·0003
(84)	33·40	10	23·40	„	0·1847	+0·0002
(85)	36·55	13·1	23·45	„	0·1851	+0·0006
(86)	34·37	11	23·37	„	0·1845	0·0000
(87)	36·40	13	23·40	„	0·1847	+0·0002

Das Rechnen mit corrigirtem Factor gibt selbstverständlich theoretisch dasselbe Resultat wie die Titrestellung des Perman-

ganats auf gewogene Quantitäten Tellurdioxyd; praktisch sind die Resultate genauer, da der Factor sich auf eine aus einer längeren Reihe von Versuchen ermittelte Mittelzahl bezieht.

Versuche in alkalischer Lösung.

Da tellurige Säure bei Gegenwart von freier Schwefelsäure von Kaliumpermanganat unter Sauerstoffentwickelung oxydirt wird, so hoffte ich bei der Ausführung der Versuche unter solchen Bedingungen, bei denen das Freiwerden von Sauerstoff vermieden wird, bessere Resultate zu erreichen. Solche Bedingungen sind in der That beim Arbeiten in alkalischer Lösung vorhanden, da dabei eine Entwickelung von freiem Sauerstoff oder Ozon nicht zu beobachten ist.

Versetzt man eine Auflösung von Tellurdioxyd in Natronlauge (enthaltend Natriumtellurit) mit Kaliumpermanganat, so tritt nach vorübergehender Grünfärbung anfangs Braunfärbung der Lösung ein und bald scheidet sich Mangandioxydhydrat aus. Der Vorgang entspricht dem allgemeinen Schema:

$$2KMnO_4 + 3TeO_2 = K_2O + 2MnO_2 + 3TeO_3. \qquad h)$$

In der Wirklichkeit wird selbstverständlich tellursaures Alkali gebildet, möglicher Weise auch eine Verbindung von Tellursäure mit Mangan.

Dass der Vorgang in der That dem Schema *h* entspricht, beweist der folgende Versuch:

(88) $0 \cdot 18\,g$ TeO_2 erfordern nach dem Schema *d)* zur Oxydation $22 \cdot 56\,cm^3$ $^1/_{10}$-Permanganat. Da 2 Moleküle $KMnO_4$ laut Schema *d)* 5 Moleküle TeO_2, laut Schema *h)* aber nur 3 Moleküle TeO_2 oxydiren, so müssen sich die zur Oxydation ein und derselben Menge Tellurdioxyd nothwendigen Volumina *d)* : *h)* wie 3 : 5 verhalten, es muss also beim Titriren der $0 \cdot 18\,g$ TeO_2 in alkalischer Lösung zum Eintritt der Endreaction $22 \cdot 56 \times \frac{5}{3} =$ $= 37 \cdot 6\,cm^3$ Permanganat verbraucht werden. Es trat auch in der That die Rothfärbung der Flüssigkeit zwischen $37 \cdot 6$ und $38\,cm^3$ deutlich auf.

Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens wird die alkalische Lösung von Tellurdioxyd mit Kaliumpermanganat bis

zum deutlichen Vorwalten versetzt. Nun wird die Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann mit $^1/_{10}$-Oxalsäure, welche beim Erwärmen die höheren Manganverbindungen unter Entfärbung reducirt und deren Volum etwa die Hälfte des zugefügten Permanganats betragen muss, und schliesslich titrirt man die auf 60° erwärmte Lösung in gewöhnlicher Weise bis zum Erscheinen eines geringen Überschusses von Permanganat.

Einige orientirende Versuche ergaben ein sehr befriedigendes Resultat:

	$KMnO_4$ zugef. *cm³*	$\bar{O}$ zurück *cm³*	$KMnO_4$ verbr. *cm³*	TeO_2 verw. *g*	TeO_2 gef. *g*
(89)	42·59	20	22·59	0·1800	0·1803
(90)	42·58	20	22·58	„	0·1802
(91)	41·55	19	22·55	„	0·1800
(92)	41·55	19	22·55	„	0·1800
(93)	42·56	20	22·56	„	0·1800

Um die beim Abmessen der Probelösung entstehenden Fehler zu vermeiden, wurden die in der folgenden Versuchsreihe verwendeten, etwas grösseren Quantitäten des bei 105° getrockneten Tellurdioxyds für jeden Versuch besonders abgewogen und in Natronlauge gelöst. Die Titration in alkalischer Lösung ging ohne Sauerstoffentwicklung von statten, aber beim Zusatz von Schwefelsäure trat ein zwar schwacher, aber deutlicher Ozongeruch auf. Der dadurch bedingte Mehrverbrauch an disponirbarem Sauerstoff des Permanganats beträgt aber im Mittel nur 0·35 Procent (Maximum 0·4, Minimum 0·2). Um diese geringe Menge ist also der Factor des Permanganats zu verringern, wenn zur Einstellung des Permanganats $^1/_{10}$ Normaloxalsäure verwendet wurde, oder, was dasselbe ist, die verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalpermanganat sind mit dem corrigirten Factor 0·007952 *g* (log = 7·90048) zu multipliciren.

In der folgenden Tabelle (Versuche 94—102) sind unter *A* die unter Anwendung des theoretischen, dem Schema *d)* entsprechenden Factors 0·00798 *g* erhaltenen etwas höheren Zahlen, unter *B* die unter Anwendung des corrigirten Factors erhaltenen angeführt. Die Resultate dieser Columne sind theoretisch gleich-

bedeutend damit, als ob der Titre des Permanganats direct auf Tellurdioxyd gestellt worden wäre.

	$KMnO_4$ zugef. cm^3	$\bar{O}$ zur. cm^3	$KMnO_4$ verbr. cm^3	TeO_2 verw. g	TeO_2 gef. A g	in Proc.	TeO_2 gef. B g	Differenz V und VIII in g
(94)	78·38	35	42·38	0·3370	0·3382	100·36	0·3370	0·0000
(95)	68·17	33	35·17	0·2793	0·2806	100·47	0·2797	+0·0004
(96)	131·90	60	71·90	0·5716	0·5738	100·39	0·5718	+0·0002
(97)	99·75	43	56·75	0·4515	0·4529	100·31	0·4513	—0·0002
(98)	179·04	78	101·04	0·8027	0·8063	100·45	0·8035	+0·0008
(99)	61·68	27	34·86	0·2755	0·2767	100·44	0·2758	+0·0003
(100)	75·69	33	42·70	0·3400	0·3408	100·24	0·3396	—0·0004
(101)	114·52	50	64·52	0·5132	0·5148	100·31	0·5137	+0·0005
(102)	133·89	61	72·89	0·5806	0·5817	100·20	0·5796	+0·0010
					Im Mittel..	100·35		

Die in der achten Columne erhaltenen Zahlen weichen von den thatsächlich verwendeten Quantitäten (fünfte Columne) nur unbedeutend ab (im Minimum um $\pm$ 0·0000 g, im Maximum um +0·0008 und —0·0010), so dass die Titration des Tellurdioxyds in alkalischer Lösung nicht weniger genau ist als die Bestimmung des Eisenoxyduls mittelst Kaliumpermanganat.

Was nun die praktische Seite des Verfahrens anbelangt, so bemerke ich noch Folgendes:

Soll das Tellurdioxyd in salzsaurer Lösung bestimmt werden, so kann man entweder die in erster Abhandlung beschriebene Zinnchlorürmethode in Anwendung bringen, oder aber, da eine salzsaure Lösung mit Permanganat nicht titrirt werden kann, das folgende Verfahren. Man dampft die salzsaure Lösung mit etwas Schwefelsäure auf dem Wasserbade ab und erhitzt die stark concentrirte Lösung noch einige Zeit auf dem Sandbade, um die letzte Spur Salzsäure zu verjagen. Ein irgend merklicher Verlust an Tellurtetrachlorid durch Verflüchtigung desselben ist nicht zu befürchten. Die verdünnte Lösung wird dann mit reinem Natronhydrat übersättigt und in der beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat titrirt.

(103) 0·1765 g TeO_2 wurden in 5 cm^3 starker gelöst, mit 0·5 cm^3 concentrirter Schwefels

gedampft, dann mit Natronhydrat übersättigt und mit Permanganat titrirt. Zur Oxydation wurden verbraucht 22·23 cm^3 $^1/_{10}$-Permanganat, entsprechend 0·1768 g TeO_2, statt der verwendeten 0·1765 g TeO_2. Dies beweist die Anwendbarkeit des Verfahrens.

Es folgen noch Analysen einiger Tellurpräparate.

(104) Der Analyse wurde unterworfen das beim Auflösen von Tellur in Königswasser und wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure erhaltene Product, welches von Wills[1] für Tellursäurehydrat gehalten wurde. Es enthält tellurige Säure, Tellursäure, Salpetersäure und Wasser; augenblicklich sollte aber nur der Totalgehalt an Tellurdioxyd ermittelt werden, und zwar zum Vergleich sowohl *a)* gewichtsanalytisch, wie auch *b)* volumetrisch.

a) 0·867 g des bei 105° getrockneten Productes lieferten beim Erhitzen zur schwachen Rothgluth 0·745 g Tellurdioxyd.

b) 0·3455 g wurden in HCl gelöst und mit H_2SO_4 eingedampft. Die saure wässerige Lösung erforderte 37·57 cm^3 $^1/_{10}$-Permanganat = 0·29655 g TeO_2.

	a) gewichtsanalytisch	*b)* volumetrisch
Gehalt an TeO_2 in Procenten	85·93	85·83

(105) Analyse des basischen Tellursulfats. 0·243 g in schwefelsaurer Lösung erforderten 24·67 cm^3 $^1/_{10}$-Permanganat = 0·1947 g TeO_2.

TeO_2 in Procenten: Gefunden 80·13; berechnet 79·95 für $Te_2O_4 . SO_3$.

(106) Analyse des Tellurtetrabromids. 2·6242 g des reinen, zur Atomgewichtsbestimmung dienenden Tetrabromids wurden mit überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, aber es findet sowohl in concentrirter, als in verdünnter Lösung auch nach einwöchentlicher Einwirkung nur geringe Zersetzung statt. Um das Brom zu entfernen, erhitzte man die Lösung vorsichtig mit überschüssiger Salpetersäure und entfernte letztere durch Eindampfen bis zum beginnenden Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Von der auf 150 cm^3 verdünnten Lösung erforderten

[1] Chem. Soc. Journ. 1879, 704.

20 *cm*³, entsprechend 0·3499 *g* $TeBr_4$, im Mittel 15·8 *cm*³ $^1/_{10}$-Permanganat, entsprechend 0·0997 *g* Te (Factor des Permanganats: 1 *cm*³ = 0·0063106 *g* [log = 7·80007]).

Te in Procenten: Gefunden 28·50; berechnet 28·52 (für $TeBr_4$).

Ich wage zu behaupten, dass die Bestimmung des Tellurs mit Permanganat alle bisherigen Bestimmungsmethoden desselben an Genauigkeit übertrifft, wobei die Resultate in viel kürzerer Zeit erhalten werden.

Ich hoffe über die volumetrische Bestimmung der Tellursäure mit der Zeit referiren zu können.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. III. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

VI. SITZUNG VOM 5. MÄRZ 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October-December 1890) der Abtheilung II. b., XCIX. Bd., der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Dr. Anton Fritsch in Prag übermittelt Band III, Heft 1, seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: „Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens", enthaltend die Ordnung Selachii *(Pleuracanthus, Xenacanthus)*. (Mit 11 Tafeln.) Prag 1890, Folio.

Das c. M. Herr Prof. Dr. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der hypergeometrischen Reihe".

Das c. M. Herr Prof. Dr. R. Maly übersendet eine in dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag von Herrn Franz v. Hemmelmayr ausgeführte Arbeit: „Über die Methylenderivate des Harnstoffes und Thioharnstoffes".

Herr Prof. Dr. J. Puluj in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Bestimmung des Coefficienten der Selbstinduction mit Hilfe des Elektrodynamometers und eines Inductors".

Der Secretär legt eine von Herrn Emil Waelsch, Privatdocent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag, ausgeführte Arbeit vor, betitelt: „Zur Construction der Polargruppen".

Herr Dr. Josef Maria Eder, Director des photo-chemischen Laboratoriums der k. k. Versuchsanstalt für Photographie in Wien, übermittelt eine vorläufige Mittheilung unter dem Titel: „Neue Banden und Linien im Emissionsspectrum der Ammoniak-Oxygen-Flamme“.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von den Herren Hugo und Josef Hradil in Wien mit der Aufschrift vor: „Reblausangelegenheiten“.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung des Herrn Eduard Mazelle, Adjunct des k. k. astronomisch-meteorologischen Observatoriums der nautischen Akademie in Triest unter dem Titel: „Der tägliche Gang der Häufigkeit und Stärke der einzelnen Windrichtungen in Triest“.

Der Vicepräsident Herr Hofrath Dr. J. Stefan überreicht eine im physikalischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Untersuchung von Herrn Dr. Gustav Jäger: „Über die Abhängigkeit der Capillaritätsconstanten von der Temperatur und deren Bedeutung für die Theorie der Flüssigkeiten“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Wendt, G., Die Entwicklung der Elemente. Entwurf zu einer biogenetischen Grundlage für Chemie und Physik. Berlin 1891, 8°.

Chadt, J., Lesni Pudoznalstvi. Pisek 1887, 8°.

— Vliv Hornin na vzrust lesnich dřevin. Pisek 1889, 8°.

— Zalesňování Holin. Pisek 1890, 8°.

Über die Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäure-äthylester

von

Prof. Guido Goldschmiedt und Leo Egger.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Februar 1891.)

Liebig und Wöhler[1] erhielten im Laufe ihrer Untersuchungen über das Radical der Benzoësäure durch Behandeln des Bittermandelöls mit Alkalien ein Isomeres des Benzaldehydes, dessen Eigenschaften sie genau beschreiben und das sie Benzoïn nennen. Es ist dies dieselbe Verbindung, deren Bildung schon früher Stange, Robiquet und Charlard bei ähnlicher Behandlung des Bittermandelöls beobachtet hatten und welche bis dahin unter dem Namen Bittermandelölcampher oder Camphorid aufgeführt wurde.

Später theilt Zinin[2] eine neue Darstellungsweise des Benzoïns mit. Er behandelt rohen, blausäurehaltigen Benzaldehyd mit dem gleichen Volumen gesättigter alkoholischer Kalilösung wobei das Gemisch krystallinisch erstarrt.

Zincke[3] verwirft Zinin's Vorschrift, weil er dabei nur die Bildung von benzoësaurem Kali beobachtet. Er empfiehlt als beste Methode ganz reines, blausäurefreies Bittermandelöl (200 *g*) mit einer Lösung von 20 *g* Cyankalium in 800 *g* 50% Alkohol kurze Zeit unter dem Rückflusskühler zu erhitzen.

Eine Einsicht in die Constitution dieser interessanten Verbindung wurde erst gewonnen, als durch die Arbeiten von Limpricht und Schwanert[4] die nahe Beziehung des Benzoïns zum

---

[1] Liebig's Annal., III, 276.
[2] Ebendaselbst, XXXIV, 186.
[3] Ebendaselbst, 198, 150.
[4] Ebendaselbst, 145, 330.

Hydrobenzoïn und damit zum Stilben festgestellt worden ist. Schon früher hatte Zinin [1] ermittelt, dass sich im Moleküle des Benzoïns, wenn man dasselbe doppelt so gross wie jenes des Benzaldehydes annimmt, ein Wasserstoffatom durch Benzoyl oder Acetyl ersetzen lasse und später haben Limpricht und Jena [2] beobachtet, dass sich dasselbe auch durch Alkoholradicale ätherificiren lasse.

Durch Oxydation lässt sich, wie viele Beobachter constatirten, Benzoïn in Benzil überführen. Da sich überdies, wie Pickel [3] feststellt, ein Hydrazon $C_{20}H_{18}N_2O$, und nach Wittenberg und V. Meyer [4] ein Monoxim $C_{14}H_{13}NO_2$ darstellen lässt, kann nachstehende Structurformel als dem Benzoïn sicher zukommend angesehen werden.

$$C_6H_5—CO—CHOH—C_6H_5$$

Über die Art der Wirkungsweise des Cyankaliums bei der Benzoïnbildung hat erst ein Versuch Knövenagel's [5] Aufklärung gegeben, nach welchem sich bei niederer Temperatur Cyankalium mit Benzaldehyd additionell verbindet, bei höherer Temperatur aber in anderem Sinne abspaltet.

Anisaldehyd zeigt, wie Rossel [6] gefunden, ein ähnliches Verhalten wie Benzaldehyd. Es entsteht nach Zincke's Methode daraus das Anisoïn:

$$C_6H_4(OCH_3)CO—CHOH(OCH_3)C_6H_4.$$

Rösler [7] geht vom Cuminol aus und stellt auf dieselbe Weise das Cuminoïn dar:

$$C_6H_4(C_3H_7)CO—CHOH(C_3H_7)C_6H_4.$$

Emil Fischer [8] unterwirft Furfurol der von Zincke angegebenen Behandlung zur Überführung in ein Benzoïn und that-

[1] Liebig's Annal., 104. 116.
[2] Ebendaselbst, 155, 96.
[3] Ebendaselbst, 232, 229.
[4] Berl. Ber., XVI, 502.
[5] Ebendaselbst, XXI, 1346.
[6] Liebig's Annal., 151, 33.
[7] Berl. Ber. XIV, 327.
[8] Ebendaselbst, XIII, 1334.

sächlich entsteht hierbei eine analoge Verbindung, die er als Furoïn beschreibt und der die Formel $C_4H_3O.CO.CHOH.C_4H_3O$ zukommt. Durch eine weitere Verallgemeinerung dieser Reaction gelang es ihm auch, ein gemischtes Benzoïn von der Formel $C_6H_5.CO—CHOH.C_4H_3O$ zu gewinnen, welches zugleich die Phenyl- und die Furfurgruppe enthält und aus einem Gemenge von Furfurol und Bittermandelöl durch Einwirkung von alkoholischem Cyankalium entsteht. Diese Verbindung wurde Benzfuroïn genannt.

Stierlin[1] unterwarf *p*-Methylbenzaldehyd der Cyankaliumreaction und erhielt das Diparadimethylbenzoïn oder *p*-Toluïn:

$$C_6H_4(CH_3)CO—CHOH(CH_3)C_6H_4.$$

Ferner hat noch Grimaux[2] eine analoge Polymerisirung des Terephtalaldehydes kennen gelehrt, wodurch ein Benzoïndialdehyd $COH.C_6H_4.CO.CHOH.C_6H_4COH$ entsteht, dessen Constitution und Verhalten aber erst von H. Oppenheimer[3] eingehender untersucht worden ist.

Andere Fälle, in welchen die Einwirkung von Cyankalium auf Aldehyde im Sinne der Benzoïnbildung beobachtet worden wäre, konnten wir in der Literatur nicht finden.

Hingegen sind einige Fälle bekannt, in welchen die Reaction anders verläuft. So hat Homolka[4] gefunden, dass Benzaldehyd, der in der *o*- oder *p*-Stellung nitrirt ist, durch alkoholische Cyankaliumlösung nicht in ein Benzoïn überführt werden kann. Beim *p*-Nitrobenzaldehyd wirkt das Cyankalium nach Homolka wie ein Alkali, es entsteht Paranitrobenzoësäure, während der *o*-nitrobenzaldehyd durch das Cyankalium in *o*-Azooxybenzoësäure übergeführt wird.

Zincke und Hagen[5] suchten dessgleichen vergebens vom Zimmtaldehyd ausgehend durch Cyankalium zu einer dem Benzoïn entsprechenden Verbindung zu kommen und schliessen aus diesem Verhalten, dass nur solche Aldehyde der Benzoïnbildung

---

[1] Berl. Ber., XXII. 380.
[2] Compt. rend., 83, 826.
[3] Berl. Ber., XIX. 1814.
[4] Berl. Ber., XVII, 1903.
[5] Ebendaselbst, XVII, 1814.

fähig sind, in welchen die COH-Gruppe direct mit dem aromatischen Kerne verbunden ist.

Es wurde nun in nachfolgenden Versuchen die Opiansäure in ihrem Verhalten gegen alkoholisches Cyankalium eingehend studirt.

Bekanntlich zeigt die Opiansäure bei manchen Umsetzungen das Verhalten einer wahren Aldehyd-*o*-Carbonsäure:

$$(OCH_3)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\COH\end{matrix}\right. ;$$

in vielen Reactionen aber, wie namentlich Liebermann und Kleemann[1] zeigten, das eines isomeren Anhydrids:

$$(OCH_3)_2C_6H_4\begin{matrix}CH.OH\\ \quad\rangle O\\ C=O\end{matrix}$$

Es erschien daher von vornherein möglich, dass das Cyankalium hier nicht die Bildung eines Benzoïnes veranlassen würde, sondern entweder gar nicht oder in anderem Sinne wirken werde. Wie aus Nachstehendem ersichtlich wird, ist letzteres der Fall.

2 *g* Opiansäure wurden in 3 *g* Alkohol und 2 *g* Wasser gelöst und die Lösung mit 0·25 *g* Cyankalium gekocht; nach zwei Stunden wurden abermals 0·25 *g* Cyankalium zugefügt und das Erhitzen noch zwei Stunden fortgesetzt. Die Flüssigkeit reagirte anfangs deutlich sauer, später neutral, und setzte nach dem Verdünnen mit Wasser einen amorphen flockigen Niederschlag ab. Ausserdem konnte ein Theil der angewandten Opiansäure zurückgewonnen werden, während der grössere Theil derselben sich in einen rothbraunen harzartigen Körper umgewandelt hatte.

Da hiernach Zincke's Vorschrift zu keinem fassbaren Resultate führte, musste zu einer zweckmässigen Variirung der Versuchsbedingungen geschritten werden.

10 *g* reiner Opiansäure wurden mit 1·5 *g* Cyankalium und circa 100 *g* absoluten Alkohols einige Zeit am aufsteigenden Kühler erhitzt. Da abgesehen von der Dunkelfärbung der Flüssig-

[1] Berl. Ber., XIX, 763, 2284, 2287.

keit und dem vermehrten Auftreten von Blausäuredämpfen sich keine Veränderung wahrnehmbar machte, konnte die Reaction unterbrochen werden. Vom ungelösten Cyankalium abfiltrirt, setzte die etwas concentrirte Flüssigkeit wenig Opiansäure und Opiansäureäthylester ab. Aus dem reichlich gebildeten Harze konnte ausserdem kein Körper isolirt werden.

Bei einem dritten Versuche kam statt freier Opiansäure das Kaliumsalz in Anwendung. Nach obiger Vorschrift mit absolutem Alkohol und Cyankalium behandelt, resultirte unverändertes opiansaures Kalium.

Von mehr Erfolg waren die Reactionen begleitet, die mit Opiansäureäthylester ausgeführt wurden.

10 *g* Opiansäureäthylester vom Schmelzpunkte 92°, in der sechs bis achtfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, wurden mit 1·1 *g* Cyankalium am Wasserbade erhitzt. Nach einiger Zeit bemerkte man in der kochenden Flüssigkeit, die sich gelb gefärbt hatte, die spärliche Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Körpers. Nachdem sich bei anhaltendem Kochen die Ausscheidung nicht vermehrte und beim Erkalten nichts ausfiel, fügte man abermals 1·1 *g* Cyankalium hinzu.

Die ausgeschiedenen gelben Nadeln sind in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. Sie schmelzen weit über 300°, nachdem bei 305° eine Zersetzung unter Dunkelfärbung beginnt.

Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt. Neben einem rothen Harze kommt Opiansäureester zur Ausscheidung.

Die Menge des gelben Körpers war bei diesen und ähnlichen Versuchen eine sehr geringe. Nach systematischem Variiren der Reactionsbedingungen in sehr zahlreichen quantitativen Versuchen, blieben wir schliesslich bei folgendem Verfahren stehen, das eine durchschnittliche Ausbeute von 20% ergibt:

5 *g* Opiansäureaethylester[1] vom Schmelzpunkte 92°, vollkommen trocken, werden mit 5 *g* Cyankalium, das vorher bei 100° getrocknet wurde, innig verrieben und mit 50—60 *g* absoluten Alkohol eine halbe Stunde lang am aufsteigenden Kühler erhitzt. Der breiige Kolbeninhalt wird filtrirt, der Niederschlag mit Alkohol

[1] Methylester reagirt in ganz gleicher Weise.

nachgewaschen und zur Lösung des Cyankalium mit viel heisse Wasser behandelt. Auf dem Filter hinterbleibt nur die gan unlösliche gelbe Substanz.

Auf diese Weise wurden circa 100 *g* Opiansäureäthylest verarbeitet und die Reactionsmasse, nämlich der gelbe unlöslich Körper und das alkoholische Filtrat von demselben gesonde untersucht.

Bekanntlich esterificirt sich, wie Liebermann und Kleemann[1] gefunden haben, Opiansäure sehr leicht und vollständi schon bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol und es wurd diese Darstellungsmethode auch zur Bereitung des Esters be nutzt. Es wäre daher zu erwarten gewesen, dass die Reactio mit Cyankalium auch stattfinden werde, wenn man letzteres mi absolut alkoholischer Opiansäurelösung kocht, was aber nac dem Ergebnisse eines der oben mitgetheilten Versuche durchau nicht der Fall ist. Es scheint also, dass die Anwesenheit selbs so geringer Quantitäten Wassers, wie sie bei der Esterificatio gebildet werden, ein Hinderniss für die Reaction ist.

Untersuchung des gelben Körpers.

Die Substanz stellt ein voluminöses Haufwerk äusserst zarte Nädelchen dar, das durch eine sehr lebhaft gelbe Farbe und ein prächtige, grünliche, an Uranglas erinnernde Fluorescenz, ausge zeichnet ist. Diese Fluorescenz zeigen auch die Lösungen der Sub stanz in Eisessig oder Chloroform. Am schönsten wird sie abe beobachtet, wenn man etwas von dem Körper mit Wasser schüttelt Beim Erhitzen bleibt die Verbindung bis 300° unverändert, färb sich bei weiterem Erhitzen dunkel und schmilzt erst bei eine viel höheren Temperatur. In Wasser, Alkohol, Äther. Benzol Petroläther, Aceton ist der Körper so gut wie unlöslich, in Eis essig und Chloroform ausserordentlich schwer löslich, in heissen Phenol löslich. Er ist sublimirbar, jedoch empfiehlt sich diese Weg nicht zur Reinigung, da sich hiebei ein grosser Theil de Verbindung zersetzt. Um analysenreine Substanz zu erhalten musste aus grossen Quantitäten Chloroform umkrystallisir werden Um 1 *g* der Substanz bei Siedehitze in Lösung zu bringen musste wiederholt mit 1 *kg* Chloroform extrahirt werden.

---

[1] Berl. Ber., XX, 881.

In der Kälte wird die neue Verbindung von concentrirten Alkalilösungen nicht verändert. Beim Kochen mit alkoholischem Kali oder sehr concentrirter wässeriger Kalilauge geht es mit gelber Farbe in Lösung. Dieses Verhalten wird weiter unten eingehender behandelt werden.

Zur Erkennung, wenn auch sehr geringer Mengen dieses Körpers, kann eine äusserst charakteristische Farbenreaction dienen. Wird nämlich eine sehr geringe Menge der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so geht sie mit rothgelber, der Kaliumbichromatlösung ähnlicher Farbe in Lösung. Die Lösung zeigt eine sehr starke gelbrothe Fluorescenz. Bei längerem Stehen oder beim Erwärmen wird die Flüssigkeit bordeauxroth. Versetzt man aber die rothgelbe Lösung mit einer Spur Salpetersäure, so wird sie successive grün, prachtvoll indigblau, violett, dann feurigroth. Die schwefelsaure Lösung setzt, wenn sie mit Wasser verdünnt wird, einen gelben Niederschlag ab.

Die Analyse der Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0·1698 *g* Substanz ergaben 0·3902 *g* Kohlensäure und 0·0590 *g* Wasser.
II. 0·1764 *g* Substanz ergaben 0·4024 *g* Kohlensäure und 0·0664 *g* Wasser.
III. 0·1696 *g* Substanz ergaben 0·3905 *g* Kohlensäure und 0·0612 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C.......	62·67	62·21	62·79
H	3·86	4·18	4·00.

Wäre die Reaction ganz in dem Sinne verlaufen, wie bei der Benzoïnbildung, so wäre hier ein Körper zu erwarten gewesen, welcher die Zusammensetzung eines Tetramethoxylbenzoïndicarbonsäurediaethylesters $C_{24}H_{28}O_{10}$ von nachstehender Constitution haben müsste:

$$(OCH_3)_2(COOC_2H_5)C_6H_2-CO-CHOH-C_6H_2(COOC_2H_5)(OCH_3)_2.$$

Einem solchen Körper kommt die procentische Zusammensetzung

$$C = 60 \cdot 50\%$$
$$H = 5 \cdot 88\%$$

zu, welche von den gefundenen Zahlen so weit abweicht, dass man wohl mit Sicherheit annehmen konnte, dieser Körper habe sich nicht gebildet. Der im Vergleiche zu den berechneten Zahlen niedere Wasserstoffgehalt legte die Vermuthung nahe, es habe bei der Reaction Verseifung des Esters stattgefunden; da aber die neue Substanz gewiss keine Säure war, so musste ausserdem auch noch irgend eine andere Umsetzung erfolgt sein.

Berechnet man nun aus den gefundenen Zahlen eine Formel, so ergibt sich, dass die Formel $C_{20}H_{16}O_8$ am besten der Zusammensetzung der Substanz entspricht.

In 100 Theilen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8$
C.....	62·56	62·50
H.....	4·01	4·16.

Die Formel $C_{20}H_{16}O_8$ unterscheidet sich aber von der erwarteten $C_{24}H_{28}O_{10}$ durch zweimal C_2H_6O, so dass unter der Voraussetzung normaler Benzoïnbildung sich dann als secundäre Reaction zwei Alkoholmoleküle abgespalten haben mussten. Folgende Fragen waren daher zu beantworten:

Wirkt das Cyankalium im vorliegenden Falle wie bei der Bildung des Benzoïns? Und wenn, in welcher Weise hat man sich die Alkoholabspaltung zu erklären? Eventuell bei Verneinung der ersten Frage, welcher Reaction verdankt der neue Körper seine Bildung und welche Structur kommt ihm zu?

Durch das Ergebniss nachstehender Versuche dürfte das Problem in befriedigender Weise als gelöst erscheinen.

Nimmt man an, es wäre bei der Einwirkung von Cyankalium primär das Benzoïnderivat $C_{24}H_{28}O_{10}$ entstanden,

```
      CH3O          O        OH           OCH3
CH3O /\ ———————— C ———— C ———— /\ OCH3
    |  |         ||      |     |  |
    |  |                 H     |  |
     \/ \COOC2H5     COOC2H5/ \/
```

aus welchem durch Abspaltung von Alkohol der Körper $C_{20}H_{18}O_8$ gebildet wird, so ist wohl leicht begreiflich, dass das eine Carboxäthyl mit der Hydroxylgruppe unter Alkoholabspaltung ein lactonartiges Anhydrid liefert. Das andere Carboxäthyl könnte aber überhaupt nur mit dem Einen noch vorhandenen, nicht am aromatischen Kern befindlichen Wasserstoff, reagiren, was aber a priori unwahrscheinlich ist. Es würde unter dieser Voraussetzung ein Körper von der Structur

```
      OCH3    O            OCH3
OCH3 /\ —— C —— C ———— /\ OCH3
    |  |   ||  / |      |  |
    |  | — C /  O — C — |  |          ...I)
     \/    ||       ||   \/
           O        O
```

entstehen, welcher der gefundenen Zusammensetzung entspricht. Ganz abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit eines solchen Vorganges spricht auch der Umstand gegen diese Structur der gelben Verbindung, dass die Substanz nicht mit Phenylhydrazin reagirt. Nachdem verschiedene Versuche, ein Hydrazon durch Kochen mit Phenylhydrazin in alkoholischer oder essigsaurer Suspension darzustellen, gescheitert waren, wurde versucht ein solches durch Auflösen der Verbindung in Phenylhydrazin, worin sie in der Wärme leicht löslich ist, zu gewinnen. Es wurde dann mit Alkohol versetzt, wodurch aber immer nur unveränderte Substanz ausgefällt wurde.

Eine etwas gezwungene Erklärung wäre es, anzunehmen, dass die Gruppe—CO—CHOH— unter Herstellung einer doppelten Bindung sich durch Wanderung des Wasserstoffes in die Gruppe

```
— C = C —
  |   |
  OH  OH
```

umwandle, so dass durch nachherigen Alkoholaustritt sich der Körper

CH₃O OCH₃ … II)

bilden würde.

Diese Formel schien bei eingehender Überlegung einige Wahrscheinlichkeit für sich in Anspruch zu nehmen, wenn auch die Bildung eines solchen Körpers mit Zugrundelegung der Benzoïnreaction wenig glaubwürdig erschien.

Ein Körper von obiger Zusammensetzung würde bezüglich seiner Constitution sich durchaus dem Diphtalyl an die Seite stellen lassen.

Weniger wahrscheinlich erschienen jedenfalls die beiden anderen, aus der Formel $C_{20}H_{16}O_8$ noch ableitbaren Structurformeln.

Man muss doch unbedingt annehmen, dass in dieser Verbindung der Hemipinsäurerest

zweimal vorkomme; es handelt sich daher überhaupt nur darum, wie die beiden Reste mit einander verknüpft sind und in welcher Weise sich vier Sauerstoffatome an die mit dem aromatischen Kerne verbundenen vier Kohlenstoffatome schliessen. Es lassen sich, wie bereits angedeutet, überhaupt ausser den beiden schon angeführten Formeln I und II nur noch zwei andere denken, und zwar:

… III)

welche ursprünglich von Ador[1] dem Entdecker des Diphtalyls, demselben zugeschrieben wurde, und schliesslich:

[1] Liebig's Annalen, 164, 230.

```
          OCH3   O      OCH3
OCH3 /\ -C == C- /\ OCH3
     |  |         |  |                 ...IV)
     \/ -C     C- \/
         ||  O  ||
         O      O
```

Wäre die Formel IV zutreffend, so müsste die Bildung der neuen Verbindung leichter aus Opiansäureanhydrid als aus Opiansäureester erfolgen. Damit ein in dieser Richtung angestellter Versuch überhaupt Beweiskraft haben könne, musste zuerst festgestellt werden, ob beim Kochen von Opiansäureanhydrid mit absolutem Alkohol allein, sich Opiansäureester bildet.

Das nach der Vorschrift Liebermann's[1] dargestellte Opiansäureanhydrid (0·50 *g*) wurde zu diesem Zwecke zwei Stunden lang mit absolutem Alkohol (40*g*) am aufsteigenden Kühler gekocht; es hatte sich nur sehr wenig des Anhydrides gelöst, welches abfiltrirt wurde. Das in Alkohol Gelöste erwies sich ebenfalls als unverändertes Anhydrid. Nachdem dies festgestellt war, wurde das Anhydrid mit Cyankalium und absolutem Alkohol in jenen Mengenverhältnissen, wie sie sich bei dem Opiansäureester als die günstigsten erwiesen hatten, eine halbe Stunde lang gekocht. Es hatte sich wohl etwas des gelben Körpers gebildet, aber während aus dem Ester circa 20% gewonnen werden, lieferte das Anhydrid kaum 6%. Es konnte bei diesem Versuche genau beobachtet werden, dass das Opiansäureanhydrid im Alkohol bei Gegenwart von Cyankalium in Lösung gegangen war, trotzdem das relative Verhältniss von Anhydrid und Alkohol ein wesentlich ungünstigeres gewesen ist, als in dem vorher beschriebenen Versuche.

Es scheint also unter den vorliegenden Bedingungen eine Spaltung des Anhydrides unter Bildung von Opiansäureester und Opiansäure stattgefunden zu haben, und dem Entstehen des ersteren ist wohl die Bildung der kleinen Menge gelber Substanz zu danken.

Das Resultat dieses Versuches spricht also gegen die Structurformel IV. Mithin dürfte der Formel II thatsächlich der höchste Grad von Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden.

---

[1] Berl. Ber., XIX, 2278.

Es sollte desshalb die neue Verbindung zunächst darauf hin geprüft werden, ob sie eine dem Diphtalyl analoge Structur hat. Dies konnte auf zweifache Weise geschehen:

Der erste Weg, der sich hiezu bot, war eine jener Methoden, nach welchen in der Phtalsäurereihe Diphtalyl dargestellt werden kann, in der Hemipinsäurereihe anzuwenden und das Tetramethoxyldiphtalyl, welches so entstehen musste, mit dem in Rede stehenden Körper zu vergleichen.

Der zweite Weg bestand darin, die Phtalaldehydsäure, welche zur Phtalsäure in derselben Beziehung steht wie die Opiansäure zur Hemipinsäure, gleichfalls mit absolut alkoholischem Cyankalium zu behandeln, um zu ermitteln, ob sich unter diesen Verhältnissen das bekannte Diphtalyl bildet.

Es wurden zwei diesem Gedankengange entsprechende Versuche ausgeführt, und sie ergaben, wie hier vorgreifend gesagt sein soll, beide in gleicher Weise das Resultat, dass wir es hier wirklich mit einem Tetramethoxyldiphtalyl zu thun haben, eine Thatsache, die auch durch die sonstigen noch beobachteten und später mitzutheilenden Umsetzungen durchaus eine willkommene Bestätigung findet.

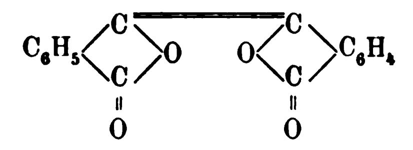
Das Diphtalyl ist zuerst von Ador[1] durch Einwirkung von staubförmigem Silber auf Phtalylchlorid dargestellt worden. Ador schrieb ihm die Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

zu. Es wurde dann später von Wislicenus[2] bei der Reduction von Phtalsäureanhydrid durch Zinkstaub und Eisessig neben anderen Producten erhalten. Graebe und Guye[3] beobachteten die Bildung derselben Substanz, als sie ein molekulares Gemenge von Phtalid und Phtalsäureanhydrid zum Sieden erhitzten; dieselbe entsteht auch, wenn man das Phtalsäureanhydrid durch Thiophtalsäureanhydrid ersetzt. Durch diese Bildungsweise

[1] Liebig's Annal., 164, 230.
[2] Berl. Ber., XVII, 2179.
[3] Berl. Ber., XVII, 2851.

scheint demnach die zuerst von Graebe und Schmalzigaug [1] dem Diphtalyl zugesprochene Constitution eines γ-Dilactons



vollkommen sichergestellt, und es ist nicht einzusehen, wesshalb Beilstein in der zweiten Auflage seines Handbuches dieser Formel ein Fragezeichen beisetzt.

Von den erwähnten Methoden der Diphtalyldarstellung schien die von Wislicenus angewandte die bequemste. Es wurde daher in analoger Weise Hemipinsäureanhydrid in Eisessig gelöst und nach der Vorschrift von Wislicenus mit Zinkstaub behandelt. Diese Reaction ist bereits einmal, und zwar von Salomon [2] ausgeführt worden, der auf diesem Wege das Pseudomekonin darstellte.

Salomon hat die Reaction bei Kochhitze durchgeführt, während in unserem Falle strenge die Vorschrift Wislicenus eingehalten und nur am Wasserbade erwärmt wurde. Aus dem Filtrate vom nicht gelösten Zinkstaub schied sich in der That eine geringe Menge eines gelben Körpers aus, der, abfiltrirt, sich in jeder Beziehung gleich verhielt, wie der aus der Opiansäure gewonnene. Ob Salomon diesen Körper übersehen, oder ob sich derselbe in jenem Falle infolge der etwas abweichenden Versuchsbedingungen nicht gebildet habe, wollen wir dahingestellt sein lassen.

Auch der zweite oben angedeutete Weg zur Entscheidung der Frage, ob der neue Körper ein Diphtalyl ist, wurde eingeschlagen. Zu diesem Zwecke wurde der Phtalaldehydsäureäthylester nach den Angaben von Racine [3] dargestellt.

$$C_6H_4\begin{matrix}-CHO & (1) \\ -COOC_2H_5 & (2)\end{matrix}.$$

---

[1] Liebig's Annal., 228, 126.
[2] Berl. Ber., XX, 885.
[3] Liebig's Annal., 239, 78.

5 *g* dieses Esters wurden nun mit 6 *g* Cyankalium [1] und 60 *g* absolutem Alkohol eine halbe Stunde lang am aufsteigenden Kühler gekocht, dann filtrirt und ganz so, wie es beim Opiansäureester geschehen, der ungelöste Niederschlag zuerst mit Alkohol und dann zur Entfernung des Cyankaliums mit Wasser erschöpfend gewaschen. Es blieb eine in allen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer lösliche, in glänzenden, feinen, weissen Nadeln krystallisirende Verbindung auf dem Filter, die bei 320° schmilzt, in kalter Kalilauge unlöslich, in warmer hingegen löslich ist. Die Verbindung zeigt alle Eigenschaften des Diphtalyls. Mit concentrirter Schwefelsäure überschichtet, gibt sie eine intensive, jedoch rasch vorübergehende Grünfärbung.

Die Analyse lieferte scharf die Zahlen des Diphtalyls.

0·2243 *g* Substanz gaben 0·5977 *g* Kohlensäure und 0·0641 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_4$
C	72·68	72·72
H	3·17	3·03.

Cyankalium reagirt mit Phtalaldehydsäureester übrigens schon in der Kälte.

Die farblose kalte Lösung von Phtalaldehydsäureester in absolutem Alkohol färbt sich auf Zusatz von Cyankalium sehr bald

---

[1] Diese Arbeit war bereits abgeschlossen, als uns eine als Fussnote zu einer im Jahre 1887 erschienenen Arbeit von Graebe und Juillard mitgetheilte Notiz (Liebig's Annalen. 243, S. 219) auffiel, die früher unserer Aufmerksamkeit entgangen war: „Herr Landriset hat es unternommen, die Einwirkung von Cyankalium auf Phtalaldehydsäure und deren Äther zu untersuchen Hier soll nur vorläufig angeführt werden, dass neben anderen Körpern aus phtalaldehydsaurem Äthyl sich reines Diphtalyl bildet." Da wir die in Aussicht gestellte Arbeit Landriset's in der Literatur nicht auffinden konnten, so scheint dieselbe nicht zum Abschluss gekommen zu sein. Sollte er in ähnlicher Weise operirt haben wie wir, was aus der kurzen Notiz nicht ersichtlich, so würde unser Versuch mit Phtalaldehydsäureester eine vollkommene Bestätigung von Landriset's Beobachtung sein.

gelb und ein Niederschlag kommt zur Ausscheidung. Aus Anlass dieser Beobachtung wurde untersucht, ob dies auch bei dem Opiansäureäthylester der Fall sei und es konnte leicht constatirt werden, dass die Substanzen hier in gleicher Weise schon bei gewöhnlicher Temperatur reagiren, wenn auch hiezu eine längere Zeit erforderlich ist, als beim Phtalaldehydsäureester. Als eine kalt gesättigte Opiansäureesterlösung 16 Stunden mit Cyankalium gestanden hatte, war das Condensationsproduct reichlich gebildet und das Filtrat mit neuen Mengen Cyankaliums versetzt, lieferte beim Kochen nichts mehr davon. Die Ausbeute an Diphtalyl bei der früher angegebenen Darstellung aus 5 *g* Phtalaldehydsäureester und 6 *g* Cyankalium betrug 22—23%.

Durch diese beiden Versuche erscheint es sichergestellt, dass die neue Substanz als Tetramethoxyldiphtalyl

CH_3O OCH_3
CH_3O —C══════C— OCH_3
O O
—C═O O═C—

anfzufassen ist.

Es ist hiemit die Frage nach der Constitution der Verbindung in befriedigender und wohl nicht anfechtbarer Weise beantwortet und es erübrigt daher noch, sich davon Rechenschaft zu geben, in welcher Weise das Cyankalium an ihrer Bildung betheiligt ist.

Schon früher wurde die Ansicht geäussert, dass dies auf Grundlage der Benzoïnreaction in einfacher, ungezwungener Weise nicht erklärt werden könne. Hingegen ist der Vorgang, wie uns scheinen will, vollkommen einleuchtend und durch zahlreiche analoge Umsetzungen unterstützt, wenn man annimmt, dass der Opiansäure-, beziehungsweise Phtalaldehydsäureester in der tautomeren Form reagire.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} \overset{H}{C}-O\,C_2H_5 \\ \rangle O \\ C=O \end{matrix}\right.$$

Bekanntlich gehen Benzylchlorid und -Bromid, wenn sie an geeigneter Stelle durch saure Reste substituirt sind, bei der

Einwirkung von Kalihydrat oder von Cyankalium in alkoholischer Lösung in substituirte Stilbene über. So entsteht nach Strakosch[1] aus *p*-Nitrobenzylchlorid bei dieser Behandlung *p*-Dinitrostilben. Die entsprechende *o*-Verbindung reagirt, wie Elbs[2] und Bischoff[3] angeben, in gleicher Weise. Wie Reimer[4] fand, liefert Phenylbromacetonitril $C_6H_5.CHBr.CN$ unter Anderem Dicyandistilben

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C=C-C_6H_5 \\ \quad | \quad\;\; | \\ \quad CN \;\; CN \end{array}$$

Das Cyankalium wirkt in diesen Fällen Halogenwasserstoff-abspaltend wie Kali.

Es scheint uns nun zwischen den oben citirten Synthesen von Stilbenverbindungen durch Kalihydrat respective Cyankalium aus Derivaten des Benzylchlorids oder -Bromids und der Bildung unseres Tetramethoxyldiphtalyls aus Opiansäureester, sowie des Diphtalyls selbst aus Phtalaldehydsäureester mit Hilfe von alkoholischem Cyankalium, ein nicht zu verkennender Parallelismus zu bestehen, der in nachstehenden Gleichungen zum Ausdrucke kommt, wenn man den Aldehydsäuren die ihnen auch aus anderen Gründen schon zugesprochene tautomere Formel zuerkennt.

$$2\,C_6H_4\!\left<\begin{array}{l} C\!\left<\begin{array}{l}Cl\\H\\H\end{array}\right. \\ NO_2 \end{array}\right. + 2KCN = C_6H_4\!\left<\begin{array}{l} C(H)=C(H) \\ NO_2 \quad NO_2 \end{array}\right>C_6H_4 + 2KCl + 2HCN \ldots$$

$$2\,C_6H_4\!\left<\begin{array}{l} C\!\left<\begin{array}{l}OC_2H_5\\H\\O\end{array}\right. \\ C=O \end{array}\right. + 2KCN = C_6H_4\!\left<\begin{array}{c} C \\ C \end{array}\right>\!\!\begin{array}{c}\!\!=\!\!\\ O\;O \\ =O\;O= \end{array}\!\!\left<\begin{array}{c} C \\ C \end{array}\right>C_6H_4 + $$

$$+ 2KOC_2H_5 + 2HCN. \;\ldots$$

Der Unterschied besteht also darin, dass in dem ersten Falle HCl im zweiten Alkohol abgespalten wird; selbstverständlich wird

[1] Berl. Ber., VI, 328.
[2] Journal für praktische Chemie, 34, 341.
[3] Berl. Ber., XXI, 2072.
[4] Ebenda, XIV, 1798.

in dem durch Gleichung 2 ausgedrückten Processe die entstehende Blausäure sofort unter Regenerirung des Cyankaliums auf das Kaliumalkoholat einwirken.

Man sollte daher glauben, dass das Cyankalium bei dieser Reaction in jener Weise wirke, die man früher eine katalytische Wirkung zu nennen pflegte, und dass es daher gelingen müsse, mit kleinen Mengen Cyankalium relativ grosse Mengen des Esters zur Umsetzung zu bringen.

5 *g* Opiansäureester wurden wie gewöhnlich in 50 *g* absolutem Alkohol gelöst und mit 0·5 *g* Cyankalium (statt 5 *g*) am Rückflusskühler gekocht. Es hatte sich nicht ganz 0·5 *g*, also nur etwa 10% des Esters an Tetramethoxyldiphtalyl gebildet, während sonst bei gut geleiteter Operation 20% entstehen. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Körper, neuerdings mit Cyankalium behandelt, lieferte nur mehr minimale Spuren derselben Verbindung.

Bei Anwendung von 4 *g* des Esters und nur 0·1 *g* Cyankalium bildete sich selbst nach ½stündigem Kochen nichts von der Substanz. Die ursprünglich farblose Lösung hatte sich nur schwach gelb gefärbt. Als sodann 10 *g* Cyankalium hinzugefügt wurden, also etwa das 2½fache derjenigen Menge, die sonst zur Anwendung kam, betrug die Ausbeute nach 20 Minuten langem Kochen 0·7 *g*, also 17·5%.

Es spielt daher nach diesen Versuchen die Masse des angewandten Cyankaliums jedesfalls eine Rolle.

Es wurden auch verschiedene Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob es etwa möglich wäre, durch andere Substanzen die Condensation des Opiansäureesters zu bewirken.

Kochen mit geschmolzenem Natriumacetat und mit Jodkalium in absolut alkoholischer Lösung ergaben ein negatives Resultat. Ist die von uns gegebene Deutung der Reaction richtig, so war auch von der Einwirkung von Natriumalkoholat kein positives Resultat zu erwarten; in der That bildet sich auch dadurch keine Spur des Tetramethoxyldiphtalyls, und, dass Ätzkali wirkungslos bleiben werde, ging schon aus dem Umstande hervor, dass, wie bereits mitgetheilt, sogar opiansaures Kalium mit absolut alkoholischem Cyankalium nichts davon liefert. Dem Kaliumsalz der Opiansäure dürfte jedesfalls die eigentliche Aldehydsäureformel zukommen;

bei der Verseifung des Esters würde also eine Umlagerung anzunehmen sein.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Tetramethoxyldiphtalyl.

Dieser Versuch wurde zu einer Zeit ausgeführt, als wir über die Constitution der neuen Verbindung noch nicht im Klaren waren. Er hatte zunächst nur den Zweck, die Anzahl der Methoxylgruppen festzustellen und dadurch die Formel zu controliren. Die Bestimmung wurde nach dem von Benedikt modificirten Zeisel'schen Verfahren durchgeführt.

0·2909 *g* Substanz gaben 0·7145 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $4OCH_3$ in $C_{20}H_{18}O_8$
OCH_3 ...	32·40	32·29.

Der durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure entstandene Körper zeigte so schöne Farbenreactionen, dass er zum Zwecke seiner Isolirung und Reinigung in etwas grösserer Quantität dargestellt worden ist; er stellt, von der Jodwasserstoffsäure durch Filtration getrennt, ein grünlichgraues Pulver dar, das bei 300° noch nicht schmilzt, bei dieser Temperatur jedoch schwarz zu werden beginnt. Die Substanz ist in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Xylol nur spurenweise, in Aceton, Amylalkohol und Essigäther sehr schwer, aber doch etwas leichter löslich. Aus letzterem Lösungsmittel wurde sie in gelben, mikroskopischen Nadeln erhalten.

0·2471 *g* Substanz ergaben bei der Analyse 0·5280 *g* Kohlensäure, 0·0555 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_8$
C.....	58·16	58·53
H.....	2·59	2·43.

Die Substanz ist demnach das dem Tetramethoxyldiphtalyl entsprechende Tetraoxydiphtalyl:

$$\text{HO}\,\text{(OH)}\,C_6H_2\!\left<\begin{matrix}C\\C=O\end{matrix}\right>O \quad O\!\left<\begin{matrix}C\\C=O\end{matrix}\right>C_6H_2\,\text{(OH)}\,\text{OH}$$

Eigenthümlich verhält sich diese Verbindung gegen alkalische Agentien. Mit verdünntem Ammoniak gibt sie eine tief dunkelgrüne Färbung; beim Sättigen des Ammons mit Salzsäure schlägt die Farbe in ein prächtiges Lila um.

Wenn man die Substanz mit concentrirter Kalilauge übergiesst, färbt sie sich roth, ohne vollständig gelöst zu sein. Offenbar unter dem Einflusse der Luft erfolgt dann Farbenwandlung in Blaugrün unter Ausscheidung eines ebensolchen Niederschlages. Beim Verdünnen geht Alles in blaugrüne Lösung, die jedoch beim Stehen einen grünen Niederschlag absetzt. Verdünnte Kalilauge gibt mit dem Körper sofort eine grüne Lösung, ohne vorherige Rothfärbung. Beim Ansäuern verhält sich diese Lösung wie eine ammoniakalische. In kohlensaurem Natron ist die Substanz in der Kälte löslich; alsbald fällt jedoch ein brauner flockiger Körper heraus. Mit Schwefelammonium entsteht ein orangegelber Körper, der in prächtigen Nadeln krystallisirt und an der Luft sich dunkel färbt. Im Allgemeinen zeigt die Verbindung, ihrem Phenolcharakter entsprechend, in hervorragender Weise das Bestreben, sich in alkalischer Lösung zu oxydiren.

Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diphtalyl ist zuerst von Graebe[1] untersucht worden; unter Anwendung von Phosphor entsteht hiebei die Säure $COOH-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-COOH$, welche Graebe damals Benzyldicarbonsäure nannte. Dobreff[2] hat die Säure ebenfalls durch 7—8stündiges Erhitzen von Diphtalyl mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180—200° erhalten, eingehender studirt und richtiger Dibenzyldicarbonsäure genannt. Späteren Versuchen sei es vorbehalten, aus dem neuen Tetraoxydiphtalyl die analoge Säure darzustellen.

[1] Berl. Ber., VIII, 1054.

[2] Liebig's Annalen, 239, 65.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Tetramethoxyldiphtalyl.

2 *g* der gelben Verbindung wurden mit einer Lösung von 1 *g* Kali in circa 30 *g* Alkohol auf dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler erwärmt. Die Verbindung löst sich sehr bald zu einer rothgelben Flüssigkeit.

Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abdunsten des Alkohols wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch ein rein weisser krystallinischer Körper ausgefällt wurde, der unter dem Mikroskope homogen und aus rhombischen Blättchen bestehend erscheint. Die Substanz beginnt sich bei 220° zu zersetzen und schmilzt erst bei 270° vollständig. Sie löst sich leicht in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe, dessgleichen in kohlensaurem Natron unter Kohlensäureentwickelung, wodurch ihr Säurecharakter festgestellt ist. Die ammoniakalische Auflösung reducirt bei Siedehitze Silbernitrat. Frisch gefällt, ist die Säure rein weiss; beim Stehen an der Luft oder beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol färbt sie sich gelblichgrün, die Folge einer Veränderung, welche es schwer zu machen scheint, die Säure in analysenreinem Zustande zu gewinnen.

Bei der Analyse erhielten wir in der That Zahlen, welche untereinander nicht gut übereinstimmten. Erst als die Beziehung unserer Substanz zum Diphtalyl erkannt war — und dies war der Fall, als wir diese Versuche schon abgeschlossen hatten — wurde uns der Grund dieser Erscheinung verständlich und es wird an der Hand dieser Erkenntniss und mit Benützung der in der Phtalsäurereihe gemachten Erfahrungen leicht sein, die Substanz in völlig reinem Zustande zu bereiten. Wir hatten es offenbar mit einer der Diphtalylsäure entsprechenden Säure $C_{20}H_{18}O_{10}$ zu thun, die eine kleine Quantität einer der Diphtalyllactonsäure entsprechenden Säure $C_{20}H_{18}O_9$ enthält.

Bei der Analyse ergaben:

I. 0·1821 *g* Substanz 0·3897 *g* Kohlensäure und 0·0714 *g* Wasser.

II. 0·1745 *g* Substanz 0·3790 *g* Kohlensäure und 0·0690 *g* Wasser.

III. 0·1735 *g* Substanz 0·3688 *g* Kohlensäure und 0·0677 *g* Wasser.

IV. 0·2143 *g* Substanz 0·4589 *g* Kohlensäure und 0·0837 *g* Wasser.

V. 0·1773 *g* Substanz 0·3800 *g* Kohlensäure und 0·0701 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	58·35	58·11	57·97	58·40	58·45
H	4·35	3·95	4·33	4·34	4·70;

während für

	$C_{20}H_{18}O_{10}$
C	57·41
H	4·30

berechnet sind.

Die bis jetzt von uns nicht isolirte Tetramethoxyldiphtalyllactonsäure, die wohl nicht schwer zu erhalten sein wird, soll später noch untersucht werden. Die vorliegende Tetramethoxyldiphtalylsäure,

```
           OCH3        O     O         OCH3
            /\         ||    ||        /\
    CH3O  /    \——  C —— C ——  /    \  OCH3
         |      |                 |      |
         |      |— COOH  HOOC     |      |
          \    /                   \    /
            \/                       \/
```

welche auch noch eingehender studirt werden soll, zeigt nachstehendes Verhalten: Die Säure ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Aceton. Zum Umkrystallisiren empfiehlt sich Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Verbindung zu einer zuerst hellgrün, dann rothgelb, zuletzt noch in der Kälte bordeauxroth werdenden Flüssigkeit, die eine intensiv rothe Fluorescenz aufweist. Wird zur kalten schwefelsauren Lösung ein Tropfen Salpetersäure gefügt, so erfolgt ein plötzlicher Farbenumschlag vorerst in prächtiges Grün, sodann in Roth. In der Wärme vollzieht sich diese Farbenwandlung sehr rasch.

Bariumsalz. 0·80 *g* Säure wurde mit einem nicht zu grossen Überschusse Bariumoxydhydratlösung versetzt. Es erfolgte sofort Lösung unter intensiver Gelbfärbung. In die siedende Flüssigkeit wurde zur Fällung des überschüssigen Bariumoxydes so lange Kohlensäure eingeleitet, bis die alkalische Reaction verschwunden war. Das eingeengte Filtrat schied orangegelbe, stark glänzende Krystalle ab.

0·8613 *g* lufttrockenes Salz ergaben bei 120° zur Constanz getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0·0760 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_{10}Ba+3H_2O$
H_2O	8·82	8·92.

0·7853 *g* bei 120° getrocknetes Bariumsalz gaben 0 3308 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_{10}Ba$
Ba	24·76	24·77.

Dihydrazon. 1 *g* der Säure wurde mit 2 *g* Phenylhydrazin, das in circa 10 *g* 95%igem Alkohol gelöst war, zusammengebracht. Am Rückflusskühler erhitzt, löste sich die Säure alsbald. Das Erhitzen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil das Reactionsproduct bei Wasserbadtemperatur kaum beständig sein dürfte. Die Flüssigkeit wurde mit Essigsäure übersättigt, filtrirt und mit Wasser versetzt, wobei ein schön orangegelb gefärbter Körper in amorphen Flocken sich abschied. Derselbe zersetzt sich bei circa 90° unter heftiger Gasentwickelung. Durch Auflösen in ganz wenig heissem Alkohol, worin der Körper sehr leicht löslich ist, und abermaliges Ausfällen mit Wasser wurde die Verbindung gereinigt. Der bei der Analyse gefundene Stickstoffgehalt ist etwas zu nieder, lässt jedoch keinen Zweifel darüber, dass zwei Moleküle Phenylhydrazin eingewirkt haben

0·2336 *g* Substanz gaben bei 750 *mm* Barometerstand und 18° Temperatur 17 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{30}N_4O_8$
N.....	8·40	9·36.

Verhalten der Säure bei höherer Temperatur.

Erhitzt man die Säure auf einem mit einem zweiten Uhrglase bedeckten Uhrglase mit kleiner Flamme, so sublimirt eine Substanz in weissen Nadeln ab, während ein gelber Rückstand zurückbleibt. Zur Feststellung der Natur dieser Substanzen wurden 1·5 *g* der Säure in einem weithalsigen Kölbchen, das mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen war, im Ölbade auf 250° im langsamen, trockenen Luftstrom erhitzt

Die Substanz wirft Blasen und nach einiger Zeit war der Hals des Kölbchens von einem Sublimate langer, feiner, weisser Nadeln erfüllt, das herausgenommen wurde, worauf man weiter erhitzte, bis nichts mehr absublimirte. Im Ableitungsrohr konnte auch die Condensation von Wasser constatirt werden. Das Sublimat schmilzt bei 166—167°; es wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; der Rückstand zeigt im Schmelzpunktbestimmungsapparate genau das Verhalten der Hemipinsäure und auch die übrigen Reactionen dieser Substanz stimmen mit jenen dieser Säure vollkommen überein.

Der Rückstand im Kölbchen ist in allen Lösungsmitteln nicht oder äusserst schwer löslich; er wurde in Phenol gelöst, mit Alkohol wieder gefällt und konnte leicht an den charakteristischen Reactionen als Tetramethoxyldiphtalyl erkannt werden.

Das Verhalten der Säure beim Erhitzen ist also ganz analog dem von Ador[1] bei der Diphtalylsäure beobachteten, welche sich hiebei in Phtalsäureanhydrid und Diphtalyl zersetzt. Es entspricht nachstehender Umsetzungsgleichung:

$$2\,C_{20}H_{18}O_{10} = C_{20}H_{16}O_8 + 2\,C_{10}H_8O_5 + 2H_2O.$$

Wird das Tetramethoxyldiphtalyl mit einem sehr grossen Überschusse von alkoholischem Kali, d. i. 2 *g* Substanz mit 10 *g*

[1] Liebig's Annalen, 164, 242.

Kali in 100 *g* Alkohol gelöst, ungefähr eine halbe Stunde lang gekocht, bis die Lösung dunkelcarminrothe Färbung annimmt, so fällt aus der mit Wasser verdünnten, durch Abdunsten von Alkohol befreiten Lösung auf Zusatz von Salzsäure nur eine sehr geringe Menge der Säure $C_{20}H_{18}O_{10}$ aus. Äther entzieht hingegen der Lösung einen farblosen Körper, der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen Syrup hinterlässt, der bald zu harten Krystallaggregaten erstarrt. Die Substanz schmilzt bei 140°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·2252 *g* Substanz gaben 0·4557 *g* Kohlensäure, 0·0895 *g* Wasser.

II. 0·1804 *g* Substanz gaben 0·3623 *g* Kohlensäure, 0·0728 *g* Wasser.

III. 0·1753 *g* Substanz gaben 0·3560 *g* Kohlensäure, 0·0700 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{11}$
	I.	II.	III.	
C.....	55·18	54·77	55·32	55·04
H.....	4·41	4·48	4·43	4·58.

Diese Verbindung besitzt gleichfalls Säurecharakter, denn sie löst sich in Alkalien mit Leichtigkeit schon in der Kälte und zersetzt Carbonate. Sie ist in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert sie eine prachtvolle Scharlachrothfärbung. Da das verfügbare Material dieser Säure leider ein sehr geringes war, konnten nur einige Centigramme derselben in das Bariumsalz überführt werden. Die Säure wurde mit einem Überschusse von aufgeschlemmtem kohlensauren Baryt gekocht, heiss filtrirt. Aus dem Filtrate schied sich zuletzt das Salz in seidenglänzenden feinen Nadeln ab. Dieselben sind im Wasser äusserst leicht löslich.

0·1054 *g* lufttrockenes Salz ergaben, bei 120° getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0·0080 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{17}O_{11})_2Ba_3+5H_2O$
H_2O.....	7·59	7·04.

0·0974 *g* Salz, bei 120° getrocknet, gaben 0·0510 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{17}O_{11})_2Ba_3$
Ba.....	30·78	32·18.

Infolge der allzu geringen Menge konnte keine grössere Genauigkeit der Analyse erzielt werden; nichtsdestoweniger ergibt sich mit einiger Sicherheit, dass die Säure eine dreibasische ist.

Sie ist jedenfalls die Tetramethoxylbenzhydrol-tricarbonsäure.

$$\begin{matrix} & -COOH \\ (CH_3O)_2C_6H_2\diagdown & C-OH \\ (CH_3O)_2C_6H_2\diagup & C-COOH \\ & -COOH \end{matrix}$$

Als Derivat der Benzilsäure ist sie auch durch die bereits erwähnte charakteristische Schwefelsäurereaction gekennzeichnet.

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Tetramethoxyldiphtalyl.

25 *g* der Substanz wurden mit 20 *g* Kali und wenig Wasser im Silbertiegel geschmolzen. Die Masse erstarrte sofort zu einem rothgelben Breie. Derselbe wurde in Wasser gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein hellgrüner Niederschlag ziemlich reichlich zur Ausscheidung kam. Schmelzlinie 200—290°. Dieser Körper bestand, wie sich leicht an seinem Verhalten erkennen liess, im Wesentlichen aus der Säure $C_{20}H_{18}O_{10}$.

1 *g* letzterer Säure wurden mit 5 *g* Kalihydrat weiter geschmolzen. Die Schmelze färbt sich vorerst heller, später dunkelrothbraun. Nachdem die heftige Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde in Wasser gelöst; die Lösung war braungrün, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure gelbbraun. Der angesäuerten Flüssigkeit entzog Äther einen Körper, der unscharf bei circa 200° unter Gasentwicklung schmolz. Die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid schön blau und auf Zusatz von kohlensaurem Natron violett und schliesslich roth gefärbt.

In wässeriger Lösung zeigt die Substanz Neigung zum Effloresciren, wobei die am Rande ausgeschiedenen Kryställchen bald braun werden; dieselben schmelzen zwischen 154—156°. Bleizucker gibt einen im Überschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Ammoniakalisches Silbernitrat wird in der Kälte sofort reducirt, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen der Flüssigkeit. Wenn man eine kleine Menge Substanz im Reagirglas mit einem Splitter Ätzkali schmilzt, die im Wasser gelöste Schmelze ansäuert, so zeigt die aus der Lösung durch Äther extrahirte Substanz die Eisenreaction der Protocatechusäure. Dies entspricht vollkommen dem Verhalten der Methylnorhemipinsäure, welche nach Wegscheider's[1] Beobachtungen bei 152—155° schmilzt, wenn sie aus wässeriger Lösung mit Krystallwasser anschiesst, bei 223—225° aber, wenn sie durch Eindunsten aus einer Lösung in wasserfreiem Äther erhalten worden ist. Die von uns beobachteten Schmelzpunkte stimmen zwar mit diesen nicht scharf überein, sie entsprechen aber vollkommen denjenigen, welche Wegscheider bei wasserhältiger Methylnorhemipinsäure gefunden, welche etwas wasserfreie Säure, und bei wasserfreier, wenn sie wasserhältige enthielt.

Da auch die übrigen Reactionen mit jenen der Methylnorhemipinsäure vollkommen übereinstimmen, wie sie von Liechti,[2] Mathiessen und Forster[3] und Wegscheider mitgetheilt werden, so ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass wir es mit dieser Substanz zu thun hatten, deren Bildung bei dieser Reaction übrigens leicht verständlich ist. Zu einer Analyse reichte die vorhandene Menge Substanz leider nicht aus.

Untersuchung des alkoholischen Filtrates vom Tetramethoxyldiphtalyl.

Das alkoholische Filtrat von der Cyankaliumreaction wurde abermals mit Cyankalium versetzt und gekocht; da sich vom gelben Körper nichts mehr abscheidet, wurde nach dem Filtriren zur Syrupconsistenz verdampft; der Syrup hatte braunrothe

---

[1] Monatshefte, III, 376.
[2] Liebig's Annal., Suppl. VII, 156.
[3] Jahresbericht, 1876, 809.

Farbe und zeigte Neigung zum Krystallisiren. Er wurde mit Wasser gemischt und mit viel Wasser verdünnt. Über Nacht bildete sich ein weissgelber, krystallinischer Bodensatz, der den Schmelzpunkt 60—70° zeigte. Er wurde abfiltrirt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten trübte sich die Flüssigkeit milchig und nach einiger Zeit schieden sich wohlausgebildete Nadeln von scharfem Schmelzpunkte 71° ab. Die Menge dieser Substanz war keine grosse; aus 100 *g* Opiansäureester resultirten kaum 4 *g*.

Da dieser Körper in der Kälte von verdünnten Alkalien nicht gelöst wurde, erhitzten wir ihn am Wasserbade mit alkoholischem Kali, um, falls er ein Ester wäre, eine Verseifung herbeizuführen. Nach Verlauf einer Viertelstunde kamen weisse Kryställchen eines Kaliumsalzes zur Abscheidung (*a*). Als deren Menge nach einer halben Stunde nicht zunahm, goss man die Flüssigkeit (*b*) ab. Dieselbe wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol abdunsten lassen, hierauf nach dem Erkalten mit Salzsäure zerlegt. Es schied sich ein gelblichweisser Körper ab vom Schmelzpunkte 137—140°. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wiesen die Krystalle den Schmelzpunkt 140° auf. Der Körper (*a*) wurde von wenig Wasser mit Leichtigkeit aufgenommen, sodann mit Salzsäure angesäuert. Da sich nichts ausschied, wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Verdunsten wohlausgebildete Nadeln, die bei 165—170° schmolzen. Da die Schmelzpunkte dieser drei Substanzen 71°, 140°, 170° mit jener des neutralen Esters 71°, des sauren Esters 140°, sowie mit jenem der Hemipinsäure selbst übereinstimmten, lag der Gedanke nahe, dass hier der vor Kurzem von Wegscheider[1] bereitete neutrale Ester gebildet worden sei, der durch die Behandlung mit alkoholischem Kali in den sauren Ester und zum Theil in Hemipinsäure zerlegt worden ist.

Die Analyse der bei 71° schmelzenden Substanz bestätigte diese Vermuthung.

0·1803 *g* Substanz gaben 0·4004 *g* Kohlensäure und 0·1059 *g* Wasser.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XI, 538.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_6$
C.....	60·56	59·78
H.....	6·52	6·32.

Die Hemipinsäure wurde überdies mit Sicherheit identificirt: durch ihr Verhalten beim Schmelzen, wie es von Goldschmiedt und Ostersetzer[1] beschrieben worden ist, durch Überführung in das bei 166° schmelzende Anhydrid, durch die Reaction mit Eisenchlorid, Silbernitrat und Bleizucker, sowie durch Darstellung des bei 96° schmelzenden Äthylhemipinimids.

Da das Filtrat vom eben beschriebenen neutralen Hemipinsäureäthylester keinen Niederschlag mehr absetzte, wurde die Flüssigkeit vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Es fällt unter starker Blausäureentwickelung sehr reichlich ein braunrothes Harz aus. Dasselbe wurde absetzen gelassen, die salzsaure Flüssigkeit abgegossen und das Harz im verdünnten Alkohol gelöst. Beim Stehen schieden sich schöne farblose Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 200° zeigen, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol auf 204° stieg.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1827 *g* Substanz ergaben 0·4122 *g* Kohlensäure und 0·0823 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$	$C_{20}H_{18}O_8$
C.....	61·52	61·85	62·18
H.....	5·00	5·15	4·66.

Die Analyse der Substanz stimmt namentlich im Kohlenstoffgehalt besser auf die Formel $C_{10}H_{10}O_4$, welche dem Mekonin und dem Pseudomekonin zukommen. Diese Verbindungen schmelzen bei 110°, beziehungsweise 123—124°.

Der hohe Schmelzpunkt unserer Substanz verleiht der zweiten Formel einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit und die

[1] Monatshefte für Chemie, IX, 762.

Annahme, dass der neuen Verbindung die Structur eines Tetramethoxylhydrodiphtalyls

$$
\begin{array}{c}
CH_3O \qquad\qquad H \quad\; H \qquad\qquad OCH_3 \\
CH_3O\!\!-\!\!\langle\;\;\rangle\!\!-\!C - C\!-\!\!\langle\;\;\rangle\!\!-\!OCH_3 \\
\qquad\qquad\; >O\,O< \\
\qquad\qquad -C \quad C- \\
\qquad\qquad\;\; \| \quad\;\; \| \\
\qquad\qquad\;\; O \quad\;\; O
\end{array}
$$

zukomme, dürfte kaum gewagt erscheinen, umsomehr, als auch das Verhalten der Substanz damit vereinbar ist und für ihre Bildung bei der Reaction eine Erklärung naheliegt. Die Substanz ist nicht allzu schwer löslich selbst in verdünntem Alkohol, Chloroform, Benzol, leicht in kochendem Eisessig. Von kohlensaurem Natron wird sie nicht aufgenommen und auch Ätzkali nimmt selbst bei Wasserbadtemperatur kaum etwas davon auf, hingegen löst sich der Körper leicht in kochender Kalilauge auf und beim Ansäuern fällt wieder ein bei 203° schmelzender Niederschlag, also wohl unveränderte Substanz, aus. Dies Verhalten entspricht vollkommen demjenigen eines Lactons.

Die alkalische Lösung wurde genau mit Salpetersäure neutralisirt und Silbernitrat hinzugefügt; es entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der unter der Flüssigkeit in der Kälte längere Zeit unverändert bleibt, aber auf dem Filter sehr rasch dunkel wird, so dass leider die Analyse dieses Silbersalzes nicht ausgeführt werden konnte. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung in der Kälte mit schön weingelber Farbe, die beim Erwärmen in eine prachtvolle, sehr intensiv blaurothe übergeht. Wasser fällt daraus einen weissen Niederschlag. Fügt man zur weingelben Lösung auch nur die geringste Spur Salpetersäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sehr dunkelbraun, verblasst allmälig und nimmt eine schön gelbrothe Färbung an. Dieselbe Farbenveränderung bewirkt Salpetersäure auch in der durch Erwärmen blauroth gewordenen Lösung. Durch Wasser wird aus dieser Lösung nichts abgeschieden.

Die Flüssigkeit, aus welcher der Hemipinsäurediäthylester gewonnen und aus der dann durch Salzsäure das, das Tetramethoxylhydrodiphtalyl enthaltende, Harz ausgefällt worden

war, wurde nun mit Äther ausgeschüttelt. Der syrupöse Rückstand der ätherischen Lösung wurde mit verdünntem Alkohol versetzt; aus dieser Lösung schieden sich noch Krystalle des an Schmelzpunkt und Schwefelsäurereaction leicht erkenntlichen Tetramethoxylhydrodiphtalyls aus. Nach Entfernung derselben durch Filtration wurde die Lösung im Wasserbade eingedunstet. Es hinterbleibt ein bernsteingelber, sehr stark sauer reagirender Syrup in nicht geringer Menge, der selbst nach langem Stehen im Exsiccator keine Spur von Krystallisation zeigt, jedoch erhärtet.

Der Syrup ist in kochendem Wasser beinahe vollständig löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Er löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak und zersetzt Carbonate. Wenn man die Lösung in Ammoniak zur Trockene verdampft, den Rückstand in Wasser aufnimmt, so gibt die wässerige Lösung mit Silbernitrat einen gelben, flockigen, mit Bleizucker einen weissen, im Überschusse löslichen, und mit Kupfersulfat einen grünen Niederschlag. Auf Zusatz von Chlorbarium entsteht keine Fällung.

Ammoniakalisches Silbernitrat wird von dem Syrup in der Kälte sofort reducirt.

Die Bildung des neutralen Hemipinsäureesters einerseits als Oxydationsproduct, des Tetramethoxylhydrodiphtalyls anderseits als Reductionsproduct, bei der Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäureester oder vielleicht auf das primär entstehende Tetramethoxyldiphtalyl, dürften im Zusammenhange stehen und etwa vergleichbar sein der Bildung von Benzylalkohol und Benzoësäure aus Bittermandelöl bei der Einwirkung von Kalilauge oder der analogen Umwandlung von Opiansäure in Mekonin und Hemipinsäure. Dass sich unter dieser Voraussetzung der neutrale und nicht der saure Hemipinsäureester bildet, wäre immerhin auffallend.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, ob die geäusserte Vermuthung bezüglich der Bildung des Esters und Tetramethoxylhydrodiphtalyls richtig ist, wurden folgende zwei Versuche gemacht.

1. 1·2 *g* Tetramethoxyldiphtalyl wurden am aufsteigenden Kühler mit absolutem Alkohol und Cyankalium durch 6 Stunden

gekocht. Nach dem Filtriren und Waschen des Rückstandes mit Alkohol und Wasser ergab sich, dass nur mehr 0·7 *g* des Ausgangsproductes vorhanden waren. Die Lösung, welche braun gefärbt war, wurde durch Destillation grösstentheils vom Alkohol befreit und dann mit Wasser verdünnt; es entstand eine schwache Trübung, wie bei der Abscheidung des Hemipinsäureesters. Das klare Filtrat lieferte beim Ansäuern eine harzige Ausscheidung, wie sie bei der Darstellung des Tetramethoxyldiphtalyls beobachtet worden ist.

Aus diesem Versuche geht also hervor, dass Cyankalium unter den gegebenen Umständen thatsächlich auf Tetramethoxyldiphtalyl einwirkt. Leider waren die Mengen der erhaltenen Zersetzungsproducte zu gering, um eingehender untersucht zu werden.

2. Die eben mitgetheilte Beobachtung legte es nahe, durch einen quantitativen Versuch festzustellen, ob nicht die, wie bereits mitgetheilt wurde, auch in der Kälte stattfindende Umsetzung von Opiansäureester und Cyankalium glatter verlaufe und eine bessere Ausbeute des Hauptreactionsproductes liefere:

5 *g* Opiansäureester wurden in kaltgesättigter alkoholischer Lösung mit 5 *g* Cyankalium durch 40 Stunden im Schüttelapparat geschüttelt, die hellgelbe Lösung abgesaugt und der Niederschlag mit Alkohol und Wasser zur Befreiung von Cyankalium erschöpfend gewaschen. Es hatten sich 1·05 *g* Tetramethoxyldiphtalyls gebildet, also 21%, was ungefähr der auch bei Wasserbadtemperatur sich bildenden Menge entspricht.

Die alkoholische Mutterlauge wurde durch Destillation von Alkohol nahezu befreit und mit Wasser verdünnt; es konnten dieselben Producte darin nachgewiesen werden, wie bei der Bereitung bei höherer Temperatur.

Untersuchung des Filtrates vom Diphtalyl.

Die alkoholische Lösung wurde ebenso, wie dies beim entsprechenden Filtrate vom gelben Körper aus Opiansäureester geschehen ist, mit Wasser verdünnt, der Alkohol vertrieben und die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert; es fällt zuerst eine braune Schmiere heraus, in der Krystalle eingebettet sind, dann setzen sich an den Wänden des Gefässes noch Krystallkrusten

ab; es wurde filtrirt und der Niederschlag mit verdünntem Alkohol gewaschen, wodurch die Schmiere in Lösung geht.

Der Niederschlag wurde in verdünntem kohlensauren Natron in der Kälte gelöst, von einer Spur unlöslicher Substanz filtrirt und mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Die Substanz ist krystallinisch, gelblich gefärbt und kann durch absoluten Alkohol leicht in zwei Körper zerlegt werden, wovon der eine in diesem Lösungsmittel sehr schwer, der andere, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich ist und beim Stehen sich daraus bald in gelblichen, zu Krusten vereinigten Kryställchen ausscheidet.

Der schwer lösliche Körper ist blendend weiss, stickstofffrei; er löst sich in verdünnter Schwefelsäure erst bei schwachem Erwärmen farblos auf und auch der Zusatz von Salpetersäure bewirkt keine Farbenreaction. Der Schmelzpunkt liegt bei 246° und die Verflüssigung erfolgt unter Zersetzung.

Der in Alkohol leicht lösliche Körper zeigt eine intensive Stickstoffreaction; er schmilzt ebenfalls unter Zersetzung bei 246°.

Die Substanzen konnten, da der Versuch mit Phtalaldehydsäureester mit nur 5 *g* Substanz vorgenommen worden war, nicht näher untersucht werden. Es soll dies aber demnächst nachgeholt werden. Ebenso soll auch späterem Studium vorbehalten werden, festzustellen, ob sich hier der nach Analogie unserer Beobachtungen bei dem Opiansäureester zu erwartende Phtalsäureester gebildet hat.

Über die Reactionsproducte von Benzylamin und Glycolchlorhydrin

von

Prof. Guido Goldschmiedt und Dr. R. Jahoda.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Februar 1891.)

Seitdem der Eine von uns durch die Aufklärung der Structur des Papaverins festgestellt hat, dass das Isochinolin an dem Aufbaue von Alkaloiden betheiligt sein könne, hat das Studium dieser Base ein erhöhtes Interesse gewonnen.

Die damals ausgesprochene Vermuthung, dass auch andere Opiumalkaloide, namentlich das Narcotin, auf dieselbe Base zurückzuführen sei, hat sehr bald durch die schönen Arbeiten Roser's[1] eine erfreuliche Bestätigung gefunden; und vom Hydrastin haben E. Schmid und seine Schüler, sowie Freund und Will,[2] vom Berberin Perkin jun.[3] dieselbe Beziehung nachgewiesen.

Während aber das Papaverin sich vom Isochinolin selbst ableitet, sind die drei anderen Pflanzenbasen Derivate des Tetrahydroisochinolins.

Es wurden seitdem von dem Einen von uns verschiedene synthetische Versuche gemacht, die als Vorstudien zur Synthese des Papaverins gelten können. Dieselben haben aber bis jetzt keinen günstigen Erfolg gehabt.

Nachstehender Versuch wurde in der Absicht ausgeführt, das Tetrahydroisochinolin synthetisch darzustellen; die Reaction verläuft aber nicht in gewünschter Weise. Da aber hiebei einige

---

[1] Annalen, 254, S. 351.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges., XIX, 2800.

[3] Transactions of the Chemical Society, 1889 und 1890.

neue Verbindungen aufgefunden wurden, so sei er in Kürze mitgetheilt.

Es sollte aus Benzylamin und Glycolchlorhydrin das Äthoxylbenzylaminchlorhydrat dargestellt werden:

$$C_6H_5-CH_2NH_2+C_2H_4ClOH = C_6H_5-CH_2NH.C_2H_4OH.HCl,$$

welchem nachstehende Constitution zugeschrieben werden musste

CH CH$_2$
CH NH$_2$Cl
CH CH CH$_2$
H OH
CH CH$_2$

Wenn es durch geeignete Mittel gelänge, eine Wasserabspaltung im durch die punktirten Linien angedeuteten Sinne zu bewirken, so wäre das Problem in einfacher Weise gelöst.

Bei der Einwirkung von molecularen Mengen Benzylamin und Glycolchlorhydrin, bei Wasserbadtemperatur am aufsteigenden Kühler, tritt nach kurzer Zeit eine heftige Reaction ein, indem sich dicke weisse Nebel entwickeln, die Flüssigkeit lebhaft kocht und die lichtgelbe Farbe in eine dunkelrothe übergeht. Wird die Reaction jetzt unterbrochen, so bildet sich beim Erkalten eine gleichartig aussehende feste Masse, die das Aussehen und die Beschaffenheit des gelben Wachses besitzt, und die beim Erwärmen weich und zähflüssig wird.

Wird das Erwärmen nach eingetretener Reaction fortgesetzt und bis auf 150° gesteigert, so scheidet sich in der Reactionsmasse ein Haufwerk von weissen Krystallblättern aus.

Auffallend ist dabei das Auftreten eines intensiven Geruches nach bitteren Mandeln.

Das Reactionsproduct wurde in Wasser gelöst, mit Äther geschüttelt; der Ätherrückstand bildet eine kleine Menge dunkelroth gefärbte syrupartige Flüssigkeit, die auffallend den Bittermandelgeruch zeigt.

Aus der eingedampften wässerigen Lösung scheiden sich die früher erwähnten weissen Krystallblättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform blendend weiss

werden und den Schmelzpunkt 230° zeigen. Der Analyse zufolge ist dieser Körper salzsaures Benzylamin.

I. 0·3043 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6488 *g* Kohlensäure und 0·1865 *g* Wasser.
II. 0·2769 *g* Substanz gaben 0·2680 *g* Chlorsilber.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5CH_2NH_2HCl$
	I.	II.	
C	58·14	—	58·53
H	6·80	—	6·97
Cl......	—	23·90	24·73.

Die amorphe gelbe Masse, in der das salzsaure Benzylamin eingebettet war, und aus der Krystallinisches zu gewinnen auf keine Weise gelingen wollte, wurde in wenig Wasser gelöst und unter 0° mit Salzsäure gesättigt, im geschlossenen Rohr durch 5 Stunden auf 170° erhitzt. Die Farbe der Lösung wird auffallend dunkler. Nach dem Eindampfen hinterbleiben weisse nadelförmige Krystalle. Aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, zeigen sie den Schmelzpunkt 192°.

I. 0·1562 *g* Substanz gaben 0·3011 *g* Kohlensäure und 0·0866 *g* Wasser.
II. 0·1596 *g* Substanz gaben 0·2210 *g* Chlorsilber.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5CH_2NHC_2H_4ClHCl$
	I.	II.	
C	52·57	—	52·42
H	6·16	—	6·31
Cl......	—	34·26	34·46.

Es wäre diese Verbindung somit das Chloräthylbenzylaminchlorhydrat $C_6H_5CH_2NHCH_2CH_2Cl.HCl$. Es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich.

Aus der Bildung dieses Körpers durch Salzsäure geht klar hervor, dass das amorphe Ausgangsmaterial, wenn auch in

unreiner Form, Oxäthylbenzylamin ist, welches daher zu weiteren Condensationsversuchen verwendet werden konnte.

Es wurde in verschiedenen Partien mit concentrirter Schwefelsäure, sowie auch mit Chlorzink im offenen Kölbchen, und auch im geschlossenen Rohr, die Ringschliessung zu bewirken versucht. Die Reactionsmasse wurde in allen Fällen in Wasser gelöst, durch Filtriren von einer öligen Schmiere befreit, das alkalische Filtrat mit Äther ausgeschüttelt, der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt und mit Salzsäure eingedampft.

Es blieben weisse Krystallblättchen zurück; diese zeigten ziemlich differente Schmelzpunkte; sie wurden daher zerlegt und die Base fractionirt destillirt. Ein grosser Theil scheint Benzylamin zu sein. Die Partie, die oberhalb 230° überging, dabei aber durchaus keinen scharfen Siedepunkt zeigte, bildet eine klare ölige Flüssigkeit, die zu feinen Nadeln erstarrt, und deren Geruch an Ammoniak erinnert. Das salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und hatte den Schmelzpunkt um 200°. Die Verbrennungsanalysen des Chlorhydrates und des Platindoppelsalzes lassen auf die Formel $C_{11}H_{15}NO$ schliessen.

0·1563 *g* Substanz gaben 0·3520 *g* Kohlensäure und 0·0980 *g* Wasser.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}NOHCl$
C	61·85	61·82
H	6·97	7·49.

Das Platindoppelsalz bildet rothgelbe Nadeln, die se schwer in Alkohol löslich sind und bei 192° sich zersetzen.

0·2715 *g* Substanz gaben 0·3420 *g* Kohlensäure, 0·104 Wasser und 0·0700 *g* Platin.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$
C	34·35	34·60
H	4·26	4·18
	[illegible]5·78	25·42.

Dieser Körper dürfte Benzylmorpholinchlorhydrat sein und es käme ihm somit folgende Constitutionsformel zu:

CH CH_2 N
CH CH_2 CH_2
CH CH CH_2 CH_2
CH O

Während Knorr[1] bei der Darstellung von Morpholinderivaten in allen Fällen die Condensation zwischen einer Hydroxylgruppe und Chlor durch Kochen mit Kali bewirkte, geschah dies in unserem Falle zwischen zwei Hydroxylgruppen durch Wasserentziehung.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges., XXII, 2084.

Über die Methylenderivate des Harnstoffes und Thioharnstoffes

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Maly an der k. k. deutschen Universität in Prag.

Die in Folgendem zu beschreibenden Versuche schliessen sich an die Entdeckung des Thiohydantoins[1] an und wurden dadurch veranlasst, dass von der Firma Mercklin & Lösekann in Hannover ein Präparat unter dem Namen „Chlormethylalkohol" in den Handel gebracht wird, dem die genannte Firma die Constitution

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ Cl-C-HO \\ | \\ H \end{array}$$

zuschreibt.

So wie nämlich Thioharnstoff und Monochloressigsäure das Thiohydantoin (Glycolylthioharnstoff) geben, so konnte man erwarten, dass „Chlormethylalkohol" und Thioharnstoff einen Methylenthioharnstoff geben müssten.

Um nun vor allem Anderen ein Product von bestimmter Zusammensetzung zu haben, wurde der käufliche „Chlormethylalkohol" einer Destillation unterworfen. Anfangs ging hiebei eine bei 68° siedende Flüssigkeit über, bald aber trat Zersetzung ein, wobei sich die bereits von Lösekann[2] beschriebenen

---

[1] Maly, Ann., 168, 133.

[2] Chem. Zeit. 14; 1408—1409.

weissen Krusten von Hexaoxymethylen absetzten. Da auf diese Weise nur sehr schlechte Ausbeuten zu erzielen waren, wurde die Destillation im luftverdünnten Raume unternommen, und es gelang auch auf diesem Wege, mehr als die Hälfte abzudestilliren, ohne dass nennenswerthe Zersetzung wahrgenommen werden konnte. Das so gewonnene Destillat liess sich dann bei vollkommenem Ausschluss von Feuchtigkeit auch bei gewöhnlichem Drucke ziemlich gut destilliren und hatte dabei einen Siedepunkt von 68°. Eine Titrirung ergab einen Gehalt von 45·22% HCl, welche Zahl mit den von Lösekann[1] mitgetheilten Analysen übereinstimmt.

Diese Flüssigkeit, welche man ebensowohl als Chlormethylalkohol, wie auch als eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Formaldehyd auffassen kann, wurde zu den folgenden Versuchen verwendet.

I. Einwirkung auf Thioharnstoff.

15 *g* Thioharnstoff wurden mit 15 *g* sogenanntem Chlormethylalkohol übergossen. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Entbindung von Chlorwasserstoffgas trat Einwirkung ein, die durch schwaches Kühlen etwas gemässigt wurde. Das Reactionsproduct bildete eine zähflüssige Masse, die beim Erkalten zu einem harten Kuchen erstarrte. Der überschüssige Chlormethylalkohol wurde theils durch Abgiessen, theils durch mehrfaches Abspülen mit Alkohol entfernt und hierauf das Ganze mit Wasser auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Anfangs löst sich Alles klar auf; bei weiterem Erwärmen scheidet sich eine reichliche Menge weisser, unlöslicher Flocken ab, die sich nach längerem Stehen noch vermehren.

Auch ohne Erwärmung kann man die Abscheidung dieses unlöslichen Körpers hervorrufen, wenn man die wässerige Lösung längere Zeit im Vacuum über Kalk stehen lässt.

Diese Erscheinung ist wohl dadurch zu erklären, dass man sich vorstellt, es bilde sich zuerst ein unbeständiges chlorwasserstoffsaures Salz, das erst später durch das Wasser zersetzt wird.

[1] Ibid.

Eine andere Möglichkeit wäre auch die, dass das schliesslich ausfallende Product ein Polymeres des ursprünglich entstandenen sei, etwa so, wie sich Formaldehyd beim Stehen langsam in Paraformaldehyd verwandelt. Ein Beweis für die letztere Annahme konnte nicht erbracht werden, da eine Moleculargewichtsbestimmung durch die Eigenschaften der Substanz gänzlich ausgeschlossen erscheint.

Der erhaltene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis er vollständig chlorfrei war, und hierauf im Vacuum getrocknet.

Nach dem Trocknen bildet die Substanz ein weisses, amorphes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast gänzlich unlöslich ist.

So hinterliessen beispielsweise 50 cm^3 Wasser, welche durch 24 Stunden mit der Substanz digerirt wurden, beim Verdampfen bloss 0·001 *g* Rückstand; es braucht demnach 1 Theil 50.000 Theile Wasser zur Lösung.

50 cm^3 einer ebenso gewonnenen alkoholischen Lösung hinterliessen 0·0062 *g* Rückstand, entsprechend einer Löslichkeit von 1 : 8000.

Die mit den Producten zweier verschiedener Darstellungen vorgenommenen Analysen ergaben nachstehende Werthe:

I. 1. 0·2633 *g*, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·1189 *g* H_2O und 0·2604 *g* CO_2.

2. 0·2765 *g* gaben 79·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 741 *mm* Barometerstand.

3. 0·1880 *g*, mit Salpetersäure oxydirt und die entstandene Schwefelsäure mit $BaCl_2$ gefällt, gaben 0·4993 *g* $BaSO_4$.

II. 1. 0·2609 *g* gaben 0·1155 *g* H_2O und 0·2583 *g* CO_2.

2. 0·4361 *g* gaben nach der Oxydation und Fällung 1·1620 *g* $BaSO_4$.

Demnach in 100 Theilen:

	I.	II.	Theorie für $C_2H_4N_2S$
C	26·97	27·00	27·27
H	5·01	4·91	4·54
N	31·56	—	31·81
S	36·48	36·60	36·36.

Es hat demnach der Körper die Zusammensetzung eines Methylenthioharnstoffes, und will ich ihn auch künftig so bezeichnen.

Was die Constitution anbelangt, so kann man ihn entweder schreiben:

$$CS\left<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right>CH_2$$

oder man kann mit Rücksicht auf die Untersuchungen von Storch[1] über die Constitution des Thioharnstoffes, speciell über sein Verhalten in saurer Lösung, ihm auch die folgende Formel beilegen:

$$HN{=}C\left<\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}\right>CH_2.$$

Für die letztere Formel könnte allenfalls der Umstand geltend gemacht werden, dass bei der später zu beschreibenden Zerlegung des Methylenthioharnstoffes in Thioharnstoff und Formaldehyd sich stets eine kleine Menge einer flüchtigen, schwefelhältigen Substanz bildet, deren Geruch lebhaft an den von Sulfaldehyd erinnert.

In starken Mineralsäuren und Basen löst sich der Methylenthioharnstoff beim Erwärmen vollständig auf.

Er bleibt hiebei jedoch nicht unzersetzt, sondern zerfällt in Thioharnstoff und Formaldehyd. Eine Ausnahme macht nur die Salpetersäure, welche ihn vollständig oxydirt, wobei aller Schwefel in Schwefelsäure übergeht, wovon bei der Schwefelbestimmung auch Gebrauch gemacht wurde.

Um die Zersetzungsproducte durch Säuren genauer kennen zu lernen, wurde eine grössere Substanzmenge mit mässig verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung am Rückflusskühler erhitzt und hierauf der grösste Theil des Wassers abdestillirt.

Im Destillate fand sich Formaldehyd, wie durch mehrere Reactionen deutlich nachgewiesen werden konnte. Gleichzeitig waren Spuren einer flüchtigen, schwefelhältigen Substanz von

[1] Storch, Monatshefte f. Chemie, XI, 463 u. f.

an Sulfaldehyd erinnerndem Geruch übergegangen, so dass sich im Destillate nach der Oxydation mit Salpetersäure Schwefelsäure nachweisen liess.

Der Destillationsrückstand wurde durch Zusatz von $BaCO_3$ von der Schwefelsäure befreit, filtrirt und dann eingedampft. Die zurückbleibende Masse, die theils undeutlich krystallinisch und in Wasser löslich, theils amorph und unlöslich war, wurde mit Wasser ausgezogen, und dieser wässerige Auszug gab durch mehrere Reactionen bestimmt zu erkennen, dass er eine Thioharnstofflösung war.

Grössere, eventuell analysirbare Mengen von Thioharnstoff konnten nicht erhalten werden. Der Grund hiezu ist darin zu suchen, dass man entweder, wenn man den gesammten Aldehyd übertreiben will, sehr lange mit der immer concentrirter werdenden Schwefelsäure kochen muss, wobei der grösste Theil des Thioharnstoffes zerstört wird, oder aber den Aldehyd zum grossen Theile in der Flüssigkeit lassen muss, wo sich dann beim Eindampfen durch Wechselwirkung zwischen Thioharnstoff und Formaldehyd derselbe unlösliche Körper[1] bildet.

Organische Säuren bewirken diese Spaltung nicht, selbst Eisessig vermag den Methylenthioharnstoff nach anhaltendem Kochen nicht zu lösen, respective zu zersetzen. Doch ist ein theilweiser Zerfall schon bei längerem Kochen mit Wasser allein wahrzunehmen, und lässt sich dann deutlich Aldehyd nachweisen. Vollständig gelingt die Zersetzung durch Wasser allein nicht. Jedenfalls verläuft in allen diesen Fällen die Spaltung nach der Gleichung:

$$CS\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix} CH_2 + H_2O = CS\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + CH_2O.$$

Oxydationsmittel wirken auf Methylenthioharnstoff energisch ein. Kaliumpermanganat wird sowohl in saurer, als auch in neutraler Lösung rasch entfärbt und lässt sich dann im Filtrate Schwefelsäure nachweisen.

Ähnlich wirken Bromwasser und Salpetersäure.

---

[1] Lüdy, Monatshefte für Chemie, X., 298.

Beim Erhitzen auf beiläufig 180° C. beginnt der Methylenthioharnstoff sich zu zersetzen, er lässt Ammoniak entweichen und schmilzt schliesslich gegen 200° C. zu einer braunen Flüssigkeit.

In seinem chemischen Verhalten sowohl, als auch in seinen sonstigen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnissen etc. hat dieser Thioharnstoff sehr viel Ähnlichkeit mit seinem nächsten Homologen, dem Äthylidenthioharnstoff, den Reynolds[1] aus Acetaldehyd und Thioharnstoff erhielt.

II. Einwirkung auf Harnstoff.

Je 8 *g* fein zerriebenen Harnstoffes wurden mit 8 *g* Chlormethylalkohol (nahezu die Hälfte mehr als die theoretisch nöthige Menge) zusammengebracht und das Gemisch auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Der Harnstoff löst sich dabei allmälig auf, ohne dass eine so heftige Reaction wie beim Thioharnstoff eintreten würde. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer festen, durchscheinenden Masse, die mit Alkohol mehreremale zur Entfernung überschüssigen Chlormethylalkohols abgespült und dann mit Wasser behandelt wird. Durch gelindes Erwärmen und Umrühren vertheilt sich dieselbe in feinen weissen Flocken im Wasser, die nach dem Decantiren mit heissem Wasser andauernd gewaschen werden, bis jede Spur Chlor entfernt ist.

Man erhält sodann nach dem Trocknen etwas mehr als 7 *g* Substanz.

Das so erhaltene Product ist ein blendend weisses, lockeres Pulver von geringem specifischen Gewicht, das in seinem Aussehen sehr stark an Stärkemehl erinnert. Ebenso wie die aus Thioharnstoff erhaltene Substanz ist es in Wasser, Alkohol und den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln ungemein schwerlöslich.

So gaben 25 cm^3 einer durch 24stündiges Digeriren gewonnenen wässerigen Lösung 0·0008 *g* Trockenrückstand, es braucht demnach 1 Theil 30.000 Theile Wasser zur Lösung.

25 cm^3 einer analog gewonnenen alkoholischen Lösung hinterliessen 0·0018 *g* Rückstand, es lösen also 14.000 Theile Alkohol 1 Theil der Substanz.

---

[1] Krit. Zeitschr., 1871, 325.

Die Analysen des Reactionsproductes lieferten folgende Resultate, welche von drei verschiedenen Darstellungen herrühren:

I. 1. 0·2833 *g*, mit CuO zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0·1449 *g* H_2O und 0·3478 *g* CO_2.

2. 0·2541 *g* gaben 88·0 cm^3 feuchten N bei 21° C. und 744 *mm* Barometerstand.

II. 0·3065 *g* gaben 0·1610 *g* H_2O und 0·3720 *g* CO_2.

III. 0·2734 *g* gaben 93·5 cm^3 feuchten N bei 21° und 754 *mm* Barometerstand.

Demnach sind enthalten in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Theorie für $C_2H_4N_2O$
C	33·48	33·10	—	33·33
H	5·68	5·83	—	5·55
N	38·55	—	38·60	38·88
O (aus der Differenz)	22·29	—	—	22·24.

Es hat der Körper daher die Zusammensetzung eines Methylenharnstoffes.

Die Constitutionsformel wäre dann:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}\right\rangle CH_2$$

und die Reactionsgleichung:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. + ClCH_2OH = CO\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}\right\rangle CH_2 + HCl + H_2O.$$

Beim Erwärmen mit starken anorganischen Säuren löst sich der Methylenharnstoff noch leichter als der Methylenthioharnstoff auf. Auch Salpetersäure löst ihn, ohne ihn anders zu verändern als wie die übrigen Säuren. Leitet man sogenannte gasförmige salpeterige Säure (wie man sie beim Erwärmen von As_2O_3 mit HNO_3 erhält) zu in Wasser vertheilten Methylenharnstoff, so wird unter stürmischer Stickstoffentwicklung oxydirt.

[illegible]hufs Studiums der Spaltungsproducte wurde eine grössere [illegible] mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und nach erfolgter

Lösung destillirt. Das wässerige Destillat gab schon in der Kälte mit ammoniakalischer Silberlösung einen glänzenden Silberspiegel und auch noch andere Reactionen von Formaldehyd.

Der Destillationsrückstand wurde mit überschüssigem Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt und das Filtrat eingedampft. Die zurückbleibende Masse mit wenig Wasser ausgelaugt, zeigte durch eine Reihe von Reactionen, dass sie aus gewöhnlichem Harnstoff bestand.

Es zerfällt also der Methylenharnstoff bei der Behandlung mit Säuren in Formaldehyd und Harnstoff, nach der Gleichung:

$$CO\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CH_2 + H_2O = CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + CH_2O.$$

Organische Säuren bewirken diese Spaltung nicht, wohl aber bringt Wasser allein bei längerem Kochen obige Zersetzung zu Stande, wenn auch nur ganz allmälig.

In höherer Temperatur zersetzt sich der Methylenharnstoff ebenfalls, spaltet bei 200° Ammoniak ab und schmilzt schliesslich bei 240° zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zur harzartigen Masse erstarrt, welche in heissem Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich ist.

Auch der Methylenharnstoff steht nicht vereinzelt da. Er bildet gewissermassen das erste Glied der seinerzeit von Hugo Schiff[1] als condensirte Harnstoffe beschriebenen Verbindungen und schliesst sich in seinen Eigenschaften am nächsten dem Äthylidenharnstoffe an.

Merkwürdig ist bei allen diesen Körpern ihre grosse Unlöslichkeit, wodurch sie sich von den anderen, meist ungemein leicht löslichen Harnstoffderivaten unterscheiden. Ob man es hier mit einfachen Verbindungen oder mit Polymeren zu thun hat, diese Frage ist vorderhand noch ungelöst und wird es wohl auch bleiben, bis es gelingen wird, eine Methode zur Moleculargewichtsbestimmung von nicht verdampfbaren und unlöslichen Körpern zu finden.

[1] Annalen, 151, 186.

Lüdy,[1] von welchem die ersten Angaben über die Methylenderivate des Harnstoffes und Thioharnstoffes herstammen, theilt mit, dass Nencky diese Körper analog der Schiff'schen Reaction durch Einwirkung von Formaldehyd, er selbst aber durch Einwirkung von Monochloracetin erhielt. In allen diesen Fällen war die Ausbeute aber sehr schlecht, auch fehlen nähere Angaben über die Eigenschaften der Körper.

Bei meiner Reaction ist die Ausbeute sehr gut, vielleicht sogar zu einer quantitativen Harnstoffbestimmung anwendbar. Genaueres hierüber kann ich einstweilen nicht mittheilen, werde aber vielleicht später noch einmal auf diesen Gegenstand zurückkommen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, X., 297.

VII. SITZUNG VOM 12. MÄRZ 1891.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie durch das am 7. März l. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes, Seiner Excellenz Dr. Franz Ritter v. Miklosich erlitten hat.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. Constantin Freih. v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Über tertiäre Fagus-Arten der südlichen Hemisphäre".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Die neuesten Hypothesen über die Rotation des Planeten Venus", von Herrn Ferdinand Löschardt, Dechant von Nákófalva (Ungarn).
2. „Beitrag zur Kenntniss des Harzes von Doona zeylanica Thw.", von Herrn Eduard Valenta in Wien.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet eine vierte Mittheilung unter dem Titel: „Die Principien einer rationellen Behandlung der bösartigen Geschwülste (Krebse) und die Reactionsfähigkeit derselben".

Herr Gejza v. Bukowski in Wien überreicht eine Abhandlung von Herrn Baron v. Foullon, Adjunct der k. k. Geologischen Reichsanstalt: „Über Gesteine und Minerale von der Insel Rhodus".

Beitrag zur Kenntniss des Harzes von *Doona zeylanica* Thw.

von

Eduard Valenta.

Im Jahre 1887 war auf der Londoner „Colonial International Exhibition“ unter anderen überseeischen Droguen ein schönes, dem Damar ähnliches Harz ausgestellt. Hiezu war bemerkt: „This gum is colourless and of resinous nature and when dissolved in turpentin or spirits makes an excellent and useful varnish.“

Das Harz sollte von einer in Hinterindien heimischen Dipterocarpee, *Doona cordifolia* Dhn., abstammen.[1] Dies ist jedoch nicht der Fall, wie die untenstehend mitgetheilte mikroskopische Untersuchung der Einschlüsse lehrt, sondern stammt das Harz zweifellos von *Doona zeylanica* Thw. Thwites beschreibt in seiner „Enumeratio Plantarum Zeylaniae“[2] sieben Species der Gattung *Doona*, deren eine, „*Doona zeylanica*“, er ausdrücklich als harzliefernd bezeichnet. Er sagt von derselben: „A large quantity of colourless gum-resin exsudes from the trunk and branches of this fine tree, wich, when dissolved in spirits of wine or turpentine makes an excellent varnish“ und bemerkt, dass der „Doone-gass“ vulgär bezeichnete Baum in der Centralprovinz von Ceylon bis zu einer Höhe von 4000 Fuss fortkommt.

Das Harz scheint mit dem unter dem Namen Dhoona im englischen Handel vorkommenden Saulharze,[3] wie mit dem

---

[1] Nach einer Privatmittheilung von Th. Schuchardt in Görlitz an Professor Eder in Wien.

[2] S. 35.

[3] Siehe J. Wiesner, Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. Erlangen 1869, S. 136.

von *Shorea rubifolia* herrührenden Chaïharze verwandt zu sein, ist jedoch mit keinem dieser beiden Harze identisch und meines Wissens nach bisher ebensowenig als das Chaïharz näher untersucht worden.

Die mir zur Untersuchung vorliegenden Proben des Harzes von *Doona zeylanica* Thw. bestanden aus nuss- bis faustgrossen Stücken von flachgedrückter Form, meist schwach gelblich gefärbt, klar und durchsichtig bis durchscheinend. Einzelne Stücke waren farblos, andere wenige grünlich bis smaragdgrün gefärbt. Der Geruch des Doona-Harzes ist ein sehr schwacher, angenehmer und tritt beim Reiben oder Erwärmen deutlich hervor. Geschmack zeigt es gar keinen und klebt beim Kauen nicht an den Zähnen.

Wolkig getrübte Stücke sind seltener als völlig klare, durchsichtige und rührt die Trübung von dem Vorhandensein zahlreicher kleiner Luftbläschen her, neben welchen sich kleine Bläschen vorfinden, welche eine stark lichtbrechende Flüssigkeit (ätherisches Öl) enthalten.

Der Bruch des Doona-Harzes ist glasig und muschelig, der Strich weiss. Die Oberfläche der einzelnen Stücke lässt einerseits deutlich jene Stellen erkennen, mit welchen dieselben auf der Rinde der Stammpflanze hafteten, anderseits zeigt die stalaktitische Form dieser Stücke, wie dieselben durch Übereinanderfliessen der aus den Rissen der Rinde tretenden Harzmassen gebildet wurden. Die Oberfläche der Stücke ist meistens von feinem Harzstaube bedeckt, weist jedoch keinerlei Structur auf, wie dies bei gewissen Copalen und beim Sandarac der Fall ist.

In einzelnen Stücken des Harzes wurden organisirte Einschlüsse (Rindentheile, Holzstückchen, Blatttheile) gefunden. Über Veranlassung des Herrn Prof. J. Wiesner wurden diese Einschlüsse vom Herrn Assistenten Dr. Fridolin Krasser am pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Wiener Universität einer mikroskopischen Untersuchung und Vergleichung mit den entsprechenden Theilen eines Herbarexemplares von *Doona zeylanica* Thw. unterzogen, über deren Ergebniss Herr Dr. F. Krasser wie folgt berichtet:

„In dem zu untersuchenden Harze, ich will es kurz Doona-Harz nennen, eingeschlossen fanden sich vor: Ein Rindenbruchstück von $1^1/_2$ *mm* Dicke, einige sehr dünne und zu gleicher Zeit

sehr zerfaserte Holzstückchen, sowie ein Fragment der Lamina eines Blattes. Diese vermuthlichen Doona-Reste wurden einer anatomischen Untersuchung und Vergleichung mit den analogen Theilen von *Doona zeylanica* Thw.[1] unterzogen. In der That zeigte sich völlige Übereinstimmung zwischen den Harzeinschlüssen und *Doona zeylanica* Thw., insoweit als die Vergleichung überhaupt möglich war. Unter den Harzeinschlüssen waren nämlich keine Fragmente von Markgeweben enthalten, es konnte also nicht näher untersucht werden, ob die Stammpflanze der in Rede stehenden Einschlüsse des Doona-Harzes, wie es der *Doona zeylanica* Thw. zukommt, Harzgänge im Marke besitze.

Das im Doona-Harze vorgefundene Rindenbruchstück lässt die im Folgenden beschriebenen anatomischen Verhältnisse erkennen. Die äusseren zerrissenen Zellreihen setzen sich aus collabirten, tangentional abgeplatteten, relativ dünnwandigen, von einer rothbraunen Masse erfüllten Zellen zusammen, darauf folgen etwa 40 Reihen von einseitig sklerotisirten (Verdickung nach innen) Korkzellen. In diese Reihe eingestreut und auch an dieselbe unmittelbar anschliessend, sowie im geschichteten Phloëm finden sich grosse, schön geschichtete Sklerenchymzellen mit verzweigten Porencanälen. Die Schichtung des secundären Phloëms wird durch die Alternative von Phloëm- und Bastzone hervorgerufen. Im Querschnittbilde erscheinen auch Züge obliterirter Siebröhren, scharf gegen das übrige Gewebe differenzirt. Genau dieselben anatomischen Verhältnisse zeigte die Rinde des Herbarexemplares von *Doona zeylanica* Thw., nur dass dieselbe, da sie im minder vorgeschrittenen Stadium des Dickenwachsthumes stand wie die im Doona-Harze vorgefundene, eine geringere Korkentwicklung aufweist.

Die mikroskopische Untersuchung der im Doona-Harze eingeschlossenen Holzspänchen lehrte, dass letztere von einem Stamme herrührten, der vorwiegend aus, in alternirenden Zonen angeordneten Libriform und Holzparenchym zusammengesetzt ist. Die Gefässe sind rund im Querschnitte und besitzen einfach runde Membranperforation. Sie treten isolirt und ausschliesslich in den

[1] Das Herbarexemplar von *Doona zeylanica* Thw. verdanken wir der Leitung des k. k. naturhistorischen Hofmuseums, welche uns ein Zweigstückchen, sowie ein Blatt der genannten Pflanze zur Untersuchung überliess.

Holzparenchymzonen auf. In letzteren finden sich auch krystallführende, gefächerte Elemente. Alle angeführten Merkmale des Holzes treffen auch bei dem Herbarexemplar von *Doona zeylanica* Thw. zu.

Was endlich die anatomische Vergleichung des im Harze eingeschlossenen mit dem aus dem Herbar stammenden Blatte anbelangt, so sei bemerkt, dass analoge Durchschnitte durch diese Blätter nicht zu unterscheiden waren. Es wurde constatirt: Die Zellen der Epidermis der Blattoberseite sind doppelt so hoch als breit, nach aussen stark cuticularisirt, mit deutlicher Cuticula. Darauf folgt ein fünfschichtiges Pallisadenparenchym mit deutlichen „Aufnahmszellen", auf dieses ein weitmaschiges Schwammparenchym. Die Epidermis der Unterseite besteht aus abgeplatteten Zellen, welche sich in Bezug auf die Membran denen der Oberseite gleich verhalten. Die Gefässbündel sind von Bast umschlossen. Auffällig sind die in manchen Partien des Blattes reichlich vorhandenen Secretgänge von runder Querschnittform. Sie fanden sich knapp unter der Epidermis im Pallisadenparenchym. Suchen wir nun angesichts des mitgetheilten anatomischen Befundes das Endergebniss abzuleiten, so werden wir sagen müssen, dass die Vermuthung, die Harzeinschlüsse seien Theile von *Doona zeylanica* Thw., vollauf Bestätigung findet. Dieses Ergebniss tritt umso klarer hervor, wenn man weiss, dass sich die, Doona nächstverwandte Gattung *Shorea* im anatomischen Bau des Blattes ganz anders verhält.

Schnitte durch ein Blatt von *Shorea robusta* Gärtn. zeigen Folgendes: Auf die Epidermis der Oberseite, deren Zellen nahezu isodiametrisch und nach aussen verdickt sind, folgt ein zweischichtiges Pallisadenparenchym, auf dieses ein sehr lockeres Schwammparenchym, dessen Zellen doppelt so lang als breit erscheinen. Die Epidermiszellen der Blattunterseite sind nicht auffallend kleiner als die der Blattoberseite. Die Gefässbündel besitzen wenig auffallende Bastbelege, Secretgänge fehlen."

Hiermit schliessen die interessanten Mittheilungen des Herrn Dr. F. Krasser.

Betrachtet man einzelne Stücke des Harzes bei gekreuzten Nicols, so zeigen sich an manchen Stellen Farbenerscheinungen,

meist verhält sich das Harz isotrop. Die Dichte des Doona-Harzes wurde bei 17·5° C. = 1·1362[1] gefunden. In der Wärme wird das Harz weich und klebrig, bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und bräunt sich unter Verbreitung eines angenehmen Geruches. An der Luft entzündet, verbrennt es mit stark russender, leuchtender Flamme. Der Aschengehalt beträgt 0·007%. Die gelbliche Asche enthält neben den Carbonaten des Kalkes und der Alkalien geringe Mengen Eisenoxyd.

Das Doona-Harz ist in Toluol und Xylol vollkommen löslich, es gibt mit diesen Lösungsmitteln, sowie mit Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Terpentinöl und Aceton, in welchen es sich zum grössten Theile löst, mehr oder weniger feste, harte und glänzende Lacke. Concentrirte Schwefelsäure löst das Harz in der Kälte mit granatrother Farbe auf, die Farbe der Lösung verändert sich bei längerem Stehen und wird braun. Mit viel Wasser zusammengebracht, fällt das gelöste Harz aus der Lösung wieder heraus. Kalte concentrirte Salpetersäure greift nur schwer an, beim Erwärmen oder bei Anwendung von rother rauchender Säure findet eine heftige Einwirkung statt. Trägt man das Doona-Harz vorsichtig in kleinen Portionen in eine kalt gehaltene Mischung von 3 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich langsam unter Bildung von Nitroproducten mit brauner Farbe auf.

Durch successives Behandeln des Doona-Harzes mit verschiedenen Lösungsmitteln lassen sich drei verschiedene Harze daraus abscheiden, von denen das eine, wir wollen es α-Harz nennen, den Charakter eines sauren Harzes zeigt, während die beiden anderen (β- und γ-Harz) indifferente Harze sind.

α-Harz kann erhalten werden, wenn man das feingepulverte Doona-Harz mit der 4—5fachen Menge 90%igen Alkohols bei circa 30—35° C. längere Zeit unter öfterem Umschütteln digerirt, wobei es in Lösung geht. Die erhaltene Lösung wird durch ein Filter abgegossen, der nicht gelöste Antheil des Harzes mehreremale mit 90%igem warmen Alkohol ausgewaschen und das Filtrat vom Alkohol durch Abdestilliren des letzteren befreit.

---

[1] Dichtebestimmung wurde mit Berücksichtigung der im Harze ent-
Luftbläschen vorgenommen.

Das im Kolben zurückbleibende Harz wurde behufs Reinigung in 98%igem Methylalkohol gelöst, filtrirt und das Filtrat zur Trockene am Wasserbade verdampft. Das reine α-Harz hinterbleibt nach dem vorsichtigen Trocknen als gelbe, spröde, dem lichten amerikanischen Colophonium ähnliche Masse. Es schmilzt bei 115° C. zu einer klaren gelben Flüssigkeit, ist geruch- und geschmacklos und kommt bezüglich seiner Härte dem Damarharze nahe.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{39}O_2$
C.....	80·18%	80·22%
H	10·82	10·86
O	9·00	8·92.

Einfachste mögliche Formel $C_{24}H_{39}O_2$.

Das α-Harz löst sich leicht in Methylalkohol, Athylalkohol, Amylalkohol, ferners in Amylacetat, Amylnitrit, Aceton, Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Schwerer löslich ist es in Petroleumäther und Äther. In heissen fetten Ölen löst es sich, beim Erkalten scheidet sich ein Theil gallertartig als Trübung aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit granatrother Farbe, die Lösung wird ebenso wie jene des Harzes in Eisessig beim Verdünnen mit Wasser gefällt. Die alkoholische Lösung des Harzes reagirt schwach sauer. 1 *g* des Harzes benöthigt 23 *mg* KOH zur Neutralisation. Es ist mir nicht gelungen, die Harzsäure zum Krystallisiren zu bringen, ebensowenig, ein krystallisirtes Salz daraus zu erhalten. Das Harz absorbirt in alkoholischer Lösung Jod. Die nach der Hübl'schen Methode[1] bestimmte Jodzahl wurde = 60 gefunden. Concentrirte kalte Salpetersäure wirkt nur langsam auf das Harz ein, dagegen reagirt warme Salpetersäure und kalte rauchende rothe Salpetersäure heftig damit.

Ein Gemenge von 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil rauchende rothe Salpetersäure wirkt, wenn das Harz in kleinen Portionen in die gekühlte Mischung eingetragen wird,

[1] Dingler, Polytechn. Journal, **253**, 281.

nitrirend. Leichter gelingt es, Nitroproducte zu erhalten, wenn man ein Gemenge von 5 Theilen Eisessig und 1 Theil rauchende rothe Salpetersäure verwendet. Die Einwirkung geht in diesem Falle langsamer und gleichmässiger vor sich und man erhält eine klare dunkelfarbene Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser einen gelben, flockigen Niederschlag gibt, der, gut ausgewaschen und getrocknet, ein gelbes lockeres Pulver darstellt, welches sich in Alkalien leicht mit rothgelber Farbe löst.

Schmelzendes Kalihydrat wirkt nicht auf das Harz ein, wie es auch nicht auf das Doona-Harz als solches einwirkt.

An der Luft erhitzt, schmilzt das α-Harz, bräunt sich bei weiterem Erhitzen und verbrennt schliesslich mit leuchtender, stark russender Flamme unter Verbreitung eines an jenen von Räucherwerk erinnernden Geruches. Im luftverdünnten Raume der Destillation unterworfen, geht bei 110—140° C. und einem Drucke von 150 *mm* Quecksilbersäule eine gelbe ölige Flüssigkeit, welche geringe Mengen Essig- und Ameisensäure enthält, über. Bei 180—200° C. erhält man festes Harz im Destillat. Dasselbe ist von lichtgelber Farbe und angenehmen Geruche, es reagirt in alkoholischer Lösung nicht sauer. Das zu Beginn der Destillation erhaltene Öl ist zähflüssig und zeigt grosse Neigung, an der Luft zu verharzen, es löst sich leicht in Äther und riecht angenehm.[1]

Das Doona-Harz enthält circa 65% des α-Harzes.

β-Harz. Zur Darstellung dieses Harzes wurde der Rückstand von der Bereitung des α-Harzes mit Äther behandelt, worin sich ein Theil löst, während die grössere Menge sich zusammenballt und ungelöst bleibt. Die Lösung wurde abgegossen, der Rückstand nochmals mit warmem Äther behandelt, bis er erschöpft war. Die ätherische Lösung wurde nun filtrirt und das β-Harz [illegible] Alkohol ausgefällt.

Der flockige Niederschlag wurde mit 96% igem Alkohol [illegible]ochen, um ihn von kleinen Mengen etwa noch anhaftenden [illegible]zes zu befreien, in Äther gelöst und die ätherische Lösung [illegible]ampfen gelassen. Das in der Schale zurückbleibende gereinigte

---

[1] Nachdem es mir gelungen ist, mir ein etwas grösseres Quantum [illegible]-Harz zu verschaffen, denke ich die Nitroproducte und die Producte der trockenen Destillation im Vacuum in grösseren Mengen zu gewinnen [illegible]suchen. Über die Resultate werde ich zur Zeit berichten.

β-Harz stellt nach dem Trocknen eine farblose Masse dar, welche im geschmolzenen Zustande ein blassgelbes, dem Damar ähnliches Harz bildet.

Dasselbe ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 150 bis 160° C., während es schon bei 120° C. weich wird. Der Strich ist weiss, der Bruch glasig und muschelig.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{33}O$
C	83·84%	83·72%
H	11·00	10·97
O	5·16	5·31.

Die einfachste Zusammensetzung des Harzes entspricht demzufolge der Formel $C_{21}H_{33}O$.

Das β-Harz ist ein indifferentes Harz, es löst sich sehr leicht in Äther, Benzol, Xylol und Toluol, ferners ist es in Amylalkohol, Amylacetat, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, unlöslich ist es in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Eisessig. Mit den meisten der obgenannten Lösungsmittel gibt es schöne und brauchbare Lacke.

Concentrirte Schwefelsäure löst es kalt langsam, kalte Salpetersäure wirkt fast nicht ein, während rothe rauchende Salpetersäure lebhaft einwirkt.

γ-Harz. Der in Alkohol und Äther unlösliche Antheil des Doona-Harzes wurde behufs Gewinnung des γ-Harzes getrocknet und nach dem Pulvern mit doppelt rectificirtem Petroleumäther behandelt, in welchem er sich bis auf die mechanisch beigemengten Verunreinigungen vollkommen löst. Die Lösung wurde filtrirt, vom Filtrate der Petroleumäther abdestillirt und der Rückstand getrocknet, d. h. durch vorsichtiges Erhitzen unter Anwendung eines Vacuums von den letzten Spuren Petroleumäther befreit. Man erhält auf diese Weise das γ-Harz als eine fast farblose, durchsichtige, spröde Masse. Geschmolzen ist es gelblich gefärbt, völlig durchsichtig, von glasig muscheligem Bruche. Es ist geschmack- und geruchlos und verbrennt, an der Luft erhitzt, mit russender, leuchtender Flamme.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{31}H_{49}O_1$
C	85·10%	85·13%
H	11·20	11·21
O	3·70	3·66.

Die Zusammensetzung des γ-Harzes entspricht also am einfachsten der Formel $C_{31}H_{49}O$.

Es ist unlöslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Äther, Eisessig und in Amylacetat, dagegen löst es sich in Petroleumäther, Toluol und Xylol. Die Lösung des Harzes in den beiden letzteren Lösungsmitteln hinterlässt beim Verdunsten an der Luft eine sehr feste Lackschichte, welche fast farblos und sehr widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das γ-Harz langsam, gegen rauchende Salpetersäure verhält es sich wie die übrigen Harze der *Doona zeylanica* Thw. Vom β-Harze betrug die Ausbeute auf das verwendete Doona-Harz bezogen bei 15, vom γ-Harze circa 20%.

Vergleicht man die Formeln, welche der einfachsten Zusammensetzung der beiden Harze (β und γ) entsprechen, so bemerkt man, dass sie um $C_{10}H_{16}$ differiren. Diese Formel entspricht der Zusammensetzung der Terpene. Man kann das γ-Harz $C_{31}H_{49}O$ auch durch das β-Harz $C_{21}H_{33}O+C_{10}H_{16}$ ausdrücken, was nicht uninteressant ist.

Zum Schlusse komme ich noch der angenehmen Pflicht nach, meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. J. Wiesner für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mich bei dieser Arbeit mit seinem Rathe unterstützte, und seinem Herrn Assistenten Dr. Fridolin Krasser meinen besten Dank auszusprechen.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. IV. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.



VIII. SITZUNG VOM 9. APRIL 1891.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie, und speciell diese Classe, durch das am 24. März d. J. erfolgte Ableben des correspondirenden Mitgliedes Prof. Dr. Richard Maly in Prag erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die im Laufe der letzten Wochen erschienenen akademischen Publicationen vor, und zwar:

Das X. Heft (December 1890) der Abtheilung II. a., XCIX. Bd., der Sitzungsberichte;

das Heft I—II (Jänner-Februar 1891), Bd. XII der Monatshefte für Chemie und

das Register zum Bande XI, Jahrgang 1890, der letztgenannten Publicationen.

Ferner legt der Secretär den Band VIII, Heft 1—4, des von der Akademie subventionirten Werkes: „Beiträge zur Paläontologie Österreich-Ungarns und des Orientes", herausgegeben von den c. M. E. v. Mojsisovics und M. Neumayr, vor.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler in Innsbruck sendet eine Abhandlung ein: „Über eine verbesserte Methode, Wärmecapacitäten mittelst des elektrischen Stromes zu bestimmen".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. Constantin Freih. v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung für

die Denkschriften, betitelt: „Die fosile Flora von Schoenegg bei Wies in Steiermark, II. Theil". Dieselbe enthält die Gamopetalen dieser Flora.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über einige carbone Pflanzenreste aus der Argentinischen Republik", von Prof. Dr. Ladislaus Szajnocha in Krakau.
2. Über das System der covarianten Strahlencomplexe zweier Flächen zweiter Ordnung", von Prof. Dr. G. Pick in Prag.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von Prof. Hans Hartl in Reichenberg vor, welches die Aufschrift trägt: „Neue Idee für fernzeigende, den continuirlichen Gang der Temperatur wiedergebende Thermometer".

Das w. M. Herr Hofrath Dr. J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Studien über die Luftdruck- und Temperaturverhältnisse auf dem Sonnblickgipfel, nebst Bemerkungen über die Bedeutung derselben für die Theorie der Cyclonen und Anticyclonen".

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität von Herrn W. Figdor ausgeführte Arbeit, betitelt: „Experimentelle und histologische Studien über die Erscheinung der Verwachsung im Pflanzenreiche".

Das c. M. Herr k. und k. Oberst des Armeestandes Albert v. Obermayer legt Photographien vor, welche die mit dem Zerstäuben von Eisendrähten durch den elektrischen Entladungsschlag verbundene Lichterscheinung wiedergeben.

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über den magnetischen Arbeitswerth von Substanzen veränderlicher Magnetisirungszahl, insbesondere von Eisen".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

1. Kraetzl, F.: „Die süsse Eberesche“ *Sorbus aucuparia* L. var. dulcis. Wien, 1890. 8°.
2. Palacky, J.: Die Verbreitung der Fische. Prag, 1891. 8°.
3. Machado Virgilio: A Electricidade, Estudio de algumas das suas principaes applicações. Lisboa, 1887. 8°.
4. Motta Eduardo Augusto: Lições de Pharmacologia e Therapeutica geraes. Lisboa, 1888. 8°.
5. Pereira Coutinho Antonio Xavier: Curso de Silvicultura. Tomo I. Botanica florestal. Lisboa, 1886. 8°. — Tomo II. Esboço de uma Flora Lenhosa Portugueza. Lisboa, 1887. 8°.
6. Ponte Horta José Maria da: Conferencia ácerca dos infintamente pequenos. Lisboa, 1884. 8°. — Conferencia ácerca da Circulação da materia. Lisboa, 1886. 8°.

IX. SITZUNG VOM 16. APRIL 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October-December 1890) der Abtheilung III, XCIX. Bd. der Sitzungsberichte vor.

Ferner legt der Secretär eine Abhandlung von Dr. J. Horbaczewski, Professor an der k. k. böhmischen Universität in Prag, vor, betitelt: „Beiträge zur Kenntniss der Bildung der Harnsäure und der Xanthinbasen, sowie die Entstehung der Leucotytosen im Säugethierorganismus". (Nach Versuchen, die zum Theile von den Herren Saclowenj, Mrazek und Formaneck ausgeführt wurden.)

Der Secretär legt weiters ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von Prof. Wilhelm Roux, Vorstand des k. k. anatomischen Institutes der Universität in Innsbruck, vor, welches die Aufschrift führt: „Manuscript des Prof. Wilhelm Roux in Innsbruck vom 11. April 1891, der kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien zur gefälligen Aufbewahrung übersandt am 12. April d. J., zu eröffnen auf nur vom Verfasser unterzeichnetes Ersuchen. W. Roux, Innsbruck."

Das w. M. Herr Prof. Dr. J. Wiesner überreicht eine von Herrn Prof. E. Rȃthay ausgeführte Arbeit über die Einwirkung des Blitzes auf die Weinrebe.

Das w. M. Prof. Dr. Fr. Brauer übergibt den II. Theil seiner mit Herrn Julius Edlen v. Bergenstamm unternommenen Vorarbeiten zu einer Monographie der Muscaria schizometopa,

welcher zugleich den V. Abschnitt der Zweiflügler des kaiserl. Museums zu Wien bildet.

Das w. M. Prof. Dr. Adolf Lieben überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. Skraup in Graz, betitelt: „Über die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure".

Ausserdem überreicht Prof. Lieben eine zweite Mittheilung desselben Verfassers: „Zur Theorie der Doppelbindung".

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht die zweite Mittheilung seiner Arbeit: „Über Raumcurven sechster Ordnung vom Geschlechte Eins".

Über die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

In neuester Zeit hat die Umlagerung der Maleïnsäure in die isomere Fumarsäure bei der Discussion stereochemischer Fragen eine nicht unwichtige Rolle gespielt.

J. Wislicenus fasst sie als einen Specialfall jener grossen Zahl von Umlagerungen auf, die nach seiner geistreichen Hypothese derart verlaufen, dass intermediäre Additionsproducte entstehen, die eine stereochemische Drehung erfahren, dann die früher aufgenommenen Elemente wieder abspalten und dadurch Isomere der ursprünglichen Verbindungen liefern, mit welch' letzteren jene structurchemisch nicht, aber stereochemisch identisch sind. Maleïnsäure und Salzsäure sollen z. B. Chlorbernsteinsäure geben, die nach der Drehung Salzsäure abspaltet und Fumarsäure liefert.

Gegen diese Annahme haben Anschütz und Fittig den Einwand erhoben, dass in mehreren Fällen die von Wislicenus angenommenen intermediären Additionsproducte unter solchen Bedingungen beständig sind, unter welchen sie gemäss der Hypothese von Wislicenus entstehen und wieder zerfallen sollten: Anschütz hat dies für die Chlorbernsteinsäure, Fittig für die Dibrombernsteinsäure hervorgehoben, welche nach der Hypothese von Wislicenus bei den Umwandlungen durch Salzsäure und Brom die Zwischenglieder sein sollen.

Da, wie schon erwähnt, die im Titel genannte Reaction ein Einzelfall aus einer grossen Zahl chemischer Processe ist und

die für ein Beispiel festgestellten Bedingungen allgemeiner Natur sein könnten, habe ich eine Untersuchung der so viel discutirten Umlagerung in der Weise unternommen, dass schon bekannte Reactionen und andere, die neu aufgestossen sind, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ verfolgt wurden.

Die wichtigsten Ergebnisse der Versuche seien dem experimentellen Theil vorangeschickt.

Die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure gelingt unter dem Einfluss von Säuren, von Wasser, sie ist durch nebenher laufende chemische Processe möglich.

Die Umwandlungsfähigkeit dürfte den meisten Säuren zukommen.

Bei sehr verdünnten Säuren (halbnormalen) ist jene möglicherweise eine sogenannte Säurewirkung, ähnlich wie bei der Verseifung von Estern; sie erfolgt aber so langsam, dass ein ganz sicherer Nachweis nicht möglich war.

Concentrirte Säuren (doppeltnormale und stärkere) wirken ausserordentlich ungleich, manche der sogenannten stärkeren schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere und die schwächeren erst bei erhöhter, die starken und schwachen untereinander aber so ungleich rasch, dass eine Beziehung zwischen dem Leitungsvermögen und der Umwandlung bestimmt ausgeschlossen ist, wie überdies speciell angestellte Versuche gezeigt haben.

Auch solche Säuren, von welchen im Sinne der Theorie von Wislicenus Additionsproducte kaum annehmbar sind, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, bewirken die Umwandlung.

Maleïnsäure mit Wasser unter Druck erhitzt, wird in Fumarsäure verwandelt, Äpfelsäure, die als intermediäres Product in Betracht kommen könnte, wird unter analogen Verhältnissen in Fumarsäure nicht übergeführt, ebenso nicht, wenn man sie mit Säuren derselben Concentration behandelt, die Maleïnsäure leicht umlagert. Es ist desshalb nicht anzunehmen, dass die Äpfelsäure bei der Verwandlung durch Säuren oder mit Wasser allein als Zwischenglied auftritt. Die Wislicenus'sche Vorstellung ist, wenigstens in ihrer jetzigen Form, gewiss nicht richtig, man wollte denn annehmen, dass die von ihr gemeinten Additionsproducte im Entstehungszustande sich ganz anders verhalten als

sonst, eine Annahme, die schon desshalb zu vermeiden ist, weil man mit ihr Alles beweisen könnte.

Und doch spielen bei der Umwandlung der Maleïnsäure Additionsproducte eine wichtige Rolle. Es ist von Fittig für die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure, von Wislicenus für die Einwirkung von Brom schon nachgewiesen worden, dass neben Fumarsäure die additionellen Verbindungen der Maleïnsäure entstehen. Dasselbe gilt nun auch für die Einwirkung von Salzsäure, von Jodwasserstoffsäure und von Wasser, und eine möglichst genaue Verfolgung der Reactionen hat gezeigt, dass die beiden Vorgänge, die Umlagerung der Maleïnsäure und der Übergang in die gesättigte Verbindung, stets parallel laufen. Demnach vermittelt der letztere katalytisch die Umlagerung.

Solche katalytische Wirkung ist auch bei Processen zu beobachten, bei welchen die Maleïnsäure wohl umgelagert, aber sonst chemisch nicht verändert wird.

So bei der Zerlegung maleïnsaurer Salze durch Schwefelwasserstoff. Alle bisher untersuchten Salze der Schwermetalle scheiden, mit Schwefelwasserstoff behandelt, wohl den grössten Theil der Maleïnsäure unverändert ab, einen anderen aber als Fumarsäure, und der Procentgehalt letzterer steht mit der Natur des Metalls in directer Beziehung. Im experimentellen Theil wird der Nachweis, dass secundäre Reactionen dieses Resultat nicht beeinflussen, im Detail erbracht werden. Dass auch hier von einem Vorgang im Sinne der Hypothese von Wislicenus nicht die Rede sein kann, geht daraus hervor, dass Schwefelwasserstoff auf Maleïnsäure so gut wie ohne Wirkung ist, ebenso wie Kohlendioxyd und Schwefligsäureanhydrid. Wirken aber Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd auf Maleïnsäure ein, so wird viel Fumarsäure gebildet. Besondere Versuche haben festgestellt, dass auch die labilsten additionellen Verbindungen von Maleïnsäure mit einem der beiden Gase keinerlei Einfluss haben könnten. Die verschiedenen Processe, welchen die Umwandlung der Maleïnsäure zuzuschreiben ist und denen ein katalytischer Einfluss zukommt, sind sehr mannigfaltig, sie haben bloss das gemein, dass sie Änderungen der chemischen Energie herbeiführen und soweit ein Urtheil möglich ist, exothermisch verlaufen. Der Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure ist aber auch exothermisch, und

demzufolge sind ähnliche Vorstellungen, wie über die Darstellung von Jodwasserstoffsäure aus Jod und Schwefelwasserstoff, hier unannehmbar.

Auffallend ist weiter, dass nicht alle exothermischen Processe die gleiche Wirkung üben, denn die Zerlegung von Essigsäureanhydrid und verschiedenen Estern durch Wasser hat keinerlei Wirkung auf Maleïnsäure. Man muss demnach sonst ähnliche chemische Processe in solche unterscheiden, welche eine Energieänderung in der Maleïnsäure, d. i. Umlagerung in Fumarsäure hervorzurufen vermögen, und in solche, welchen eine derartige Wirkung abgeht.

Diese Thatsachen ausreichend zu erklären, wird sehr schwierig sein.

An diesem Orte möchte ich bloss darauf hinweisen, dass die erwähnten Verhältnisse eine gewisse Ähnlichkeit mit den Erscheinungen der Resonanz oder auch denen der Influenz besitzen, und in rohen Umrissen trifft vielleicht das Bild zu: bei manchen chemischen Processen entstehen Schwingungen, die im Stande sind, in anderen Molekülen, welche im gewöhnlichen Sinne chemisch unbetheiligt sind, wieder Schwingungen zu erzeugen, welche dann, sei es für sich, sei es unterstützt durch andere Momente, wie Wärmeschwingungen, eine totale Änderung in der Structur herbeiführen.

Bestimmung der Fumarsäure.

Die Mehrzahl der untersuchten Reactionen ist quantitativ verfolgt, d. h. bei ihnen festgestellt worden, wieviel Maleïnsäure in Fumarsäure übergegangen ist. Da die Fumarsäure viel weniger löslich ist als die Maleïnsäure, hat es keinerlei Schwierigkeit, Messungen vorzunehmen, wenn alle Lösungen, die bei einer Reaction zusammenwirken, zuvor mit Fumarsäure gesättigt waren. Wo nicht ausdrücklich das Gegentheil angeführt ist, wurden solche gesättigte Lösungen verwendet. Die ausgefallene Fumarsäure ist, wo nicht anders angegeben, filtrirt, mit gesättigter wässeriger Fumarsäurelösung, für die in der Folge der Name Fumarwasser in Anwendung kommen soll, gewaschen, dann in heissem Wasser gelöst und durch Titration mit Zehntelnormal-Natronlauge und Phenolphtaleïn bestimmt worden.

Fast in allen untersuchten Fällen habe ich die Fumarsäure durch qualitative Reactionen identificirt, ihre Zusammensetzung einigemal durch Titration gewogener Substanz, mitunter auch durch die Elementaranalyse controlirt. Bei der Einwirkung von Wasser auf Maleïnsäure, wo den Titre secundäre Reactionen nicht beeinflussen, konnte die gebildete und auskrystallisirte Fumarsäure durch Vergleichung des anfänglichen und des schliesslichen Titres gefunden werden.

Die mitgetheilten Zahlen beanspruchen keine scharfe Geltung, die Methode hat viele Fehlerquellen, insbesondere die, dass die Fumarsäure nur langsam auskrystallisirt. Immerhin lassen sich dort, wo die Abweichungen zweifellos viel grösser sind als die Versuchsfehler, Schlüsse ziehen; dass bei Einhaltung gleicher Bedingungen die Resultate nicht schlecht übereinstimmen und desshalb einigen Verlass bieten, zeigen u. A. die Mengen von Fumarsäure, die sich beim Erhitzen von je 5 cm^3 5%iger Maleïnsäurelösung auf 135° durch drei Stunden abschieden, bei welchen ganz verschiedene Maleïnsäureproben des Handels in Anwendung kamen, und bei welchen das Auskrystallisiren in einigen Fällen die fünffache Zeit währte als in anderen.

Die in sechs Fällen abgeschiedene Fumarsäure verbrauchte 8·7, 8·1, 7·0, 6·2, 7·0, 9·5 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH.

Einwirkung von Wasser auf Maleïnsäure.

Bei gewöhnlichem Druck und Temperaturen bis 100° wird Maleïnsäure durch Wasser nicht, jedenfalls nicht in dem Masse in Fumarsäure übergeführt, dass letztere qualitativ oder quantitativ nachzuweisen wäre.

Bei höherer Temperatur unter verstärktem Druck geht aber die Umwandlung vor sich.

Vier Röhren mit je 1 cm^3 25% Maleïnsäurelösung und 4 cm^3 Fumarwasser wurden 12, 9, 6 und 3 Stunden auf 135° erhitzt. Nach drei Tagen wurde die gebildete Fumarsäure filtrirt und titrirt.

Dauer des Erhitzens	12	9	6	3 Stunden
cm^3 $^1/_{10}$ NaOH	8·7	10·2	8·5	4·6
Fumarsäure gebildet in Procenten	20·2	23·6	19·7	10·6

…ndlung nimmt also bei 135° in 5%iger Lösung … an, das sich dann nicht mehr ändert.

Bei derselben Temperatur aber grösserer Concentration wird das Maximum schwieriger erreicht und der Procentzahl nach geändert.

3 Röhren mit je 5 cm^3 25% Maleïnsäurelösung, deren Titre genau bestimmt war, wurden 9, 6 und 3 Stunden auf 135° erhitzt, nach mehrtägigem Stehen der Titre der Flüssigkeit ober der abgeschiedenen Fumarsäure ermittelt und aus der Differenz der Titrationen die Umwandlung berechnet. Titre der ursprünglichen Lösung: 42·16 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH.

Dauer des Erhitzens	9	6	3 Stunden
Titre nach dem Erhitzen	23·10	26·7	32·1 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH
Fumarsäure gebildet in Procenten	46·6	38·0	25·7

Bei höherer Temperatur tritt bei fortdauerndem Erhitzen eine Abnahme der anfänglich entstandenen Fumarsäure ein.

Je 5 cm^3 25% Lösung 9, 6, 3 Stunden auf 180—190° erhitzt. Titre der ursprünglichen Lösung: 42·16 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH.

Dauer des Erhitzens	9	6	3 Stunden
Titre nach dem Erhitzen:			
Versuch *a*	29·0	28·4	25·3 cm^3
„ *b*	29·6	29·2	25·9 „
Fumarsäure gebildet in Procenten:			
Versuch *a*	32·7	34·1	41·3
„ *b*	29·7	31·2	38·5

Auch bei sehr hoher Temperatur ist die Umwandlung nie vollständig.

2 Röhren mit je 5 cm^3 25% Maleïnsäure 4 Stunden auf 240° erhitzt (jedes in einer besonderen Operation) zeigten eine Umwandlung von 48·9 beziehungsweise 47·1%.

Endlich sind noch gleichzeitig wechselnde Concentrationen gleicher Temperatur ausgesetzt worden.

3 Röhren 3 Stunden auf 135°:

1 enthielt 1 cm^3 25% Maleïnsäure, 3 cm^3 Fumarwasser.
2 „ 2 „ „ „ 2 „ „
3 „ 4 „ „ „ 0 „ „

Die abgeschiedene Fumarsäure wurde filtrirt, dann titrirt.

	1.	2.	3.
cm^3 $^1/_{10}$ NaOH verbraucht	4·6	19·2	52·1
Fumarsäure in Procenten	10·6	22·2	30·2

Zunehmende Concentration ist also der Umwandlung günstig.

Wie schon erwähnt, ist eine vollständige Überführung der Maleïnsäure in Fumarsäure durch Erhitzen mit Wasser nicht möglich, und die entgegenstehende Angabe von Tanatar[1] beruht auf einem Irrthum.

Der nicht umgewandelte Theil ist aber auch nicht bloss Maleïnsäure, sondern bei höherer Temperatur (über 170°) ausschliesslich Äpfelsäure, bei niederer ein Gemenge dieser mit Maleïnsäure.

Bei niederen Temperaturen stellt sich demnach ein Gleichgewichtszustand zwischen allen drei Säuren, bei höheren bloss zwischen Äpfelsäure und Fumarsäure ein.

Um über den ersteren einen annähernden Aufschluss zu erhalten, wurden 5 cm^3 Maleïnsäure von 25% mit 20 cm^3 Fumarwasser vermischt, der Titre bestimmt (9·08 $^1/_{10}$ NaOH), dann 23 cm^3 4 Stunden auf 140° erhitzt, nach dem Ausfallen der Fumarsäure der Titre wieder bestimmt (7·20 cm^3), 18 cm^3 der Lösung mit Kupfercarbonat gesättigt, wiederholt eingedampft und das schliesslich resultirende sehr leicht lösliche Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer dunstete zu einer Krystallisation von den Eigenschaften der Äpfelsäure ein, das Schwefelkupfer lieferte 0·063 *g* CuO.

Aus diesen Daten berechnet sich die Bildung von Fumarsäure zu 20·6%, die der Äpfelsäure zu 14·6% der ursprünglichen Maleïnsäure.

Zur Beurtheilung dieser Verhältnisse ist die Thatsache von Wichtigkeit, dass auch Fumarsäure, mit reinem Wasser erhitzt, in Äpfelsäure übergeht, dass bei höherer Temperatur (170°) neben dieser Maleïnsäure in nachweisbaren Mengen nicht entsteht, und dass dieser Übergang viel schwieriger erfolgt als die Bildung von Äpfelsäure aus Maleïnsäure.[2]

Loydl hat vor längerer Zeit die aus Fumarsäure beim Erwärmen mit Natronlauge entstehende Äpfelsäure untersucht

[1] Chem. Centralblatt, 1891, S. 17.

[2] Die Äpfelsäure ist durch das leicht lösliche Kupfersalz von den ... zwei Säuren leicht zu trennen. Auf Maleïnsäure wurde meist derart ... die Mutterlaugen der Fumarsäure mit Kupfercarbonat gesättigt, ... und beim Eindampfen ausfallenden schwer löslichen Cu-Salze

und die auffallende Beobachtung gemacht, dass diese beim Erhitzen ausschliesslich in Fumarsäure übergeht und gar keine Maleïnsäure bildet.

Um genauer festzustellen, ob die Äpfelsäure aus Maleïnsäure dasselbe oder vielleicht das entgegengesetzte Verhalten zeigt, habe ich aus beiden Säuren, und zwar sowohl durch Erhitzen mit Wasser, als mit Natronlauge die Äpfelsäure in grösseren Mengen dargestellt.

Äpfelsäure aus Maleïnsäure. Maleïnsäure wurde in 25% Lösung 4 Stunden auf 180—190° erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung von der im Rohre abgeschiedenen Fumarsäure getrennt, eingedampft, die Krystallisation durch Lösen in möglichst wenig Wasser von Fumarsäure befreit, wieder eingedampft und dies so lange wiederholt, bis die Krystalle in Fumarwasser vollkommen klar auflöslich sind. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man die Säure dann ganz rein.

Sie krystallisirt in meist zu Rosetten vereinigten ziemlich deutlichen Prismen, ist so gut wie nicht hygroskopisch und krystallisirt zum Unterschiede von der activen Äpfelsäure leicht beim Verdunsten an freier Luft. In Wasser ist sie auch merklich schwerer löslich als die active Säure. Sie schmilzt bei 130—131°. Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure getrocknet.

Die Bestimmungen verschiedener Darstellungen und Fractionen ergaben:

1. 0·1768 *g* lieferten 0·2318 *g* CO_2 und 0·0722 *g* H_2O.
2. 0·2098 *g* „ 0·2757 *g* „ „ 0·0850 *g* „
3. 0·1801 *g* „ 0·2381 *g* „ „ 0·0750 *g* „

	1.	2.	3.	Berechnet
C........	35·81	35·84	36·05	35·81
H........	4·46	4·50	4·62	4·47

Analyse 2 ist mit der ersten, 3 mit der fünften Fraction einer Darstellung ausgeführt, so dass sicher steht, dass andere leicht

untersucht wurden. Da das maleïnsaure Cu äusserst charakteristisch ist und viel schwieriger ausfällt als das Kupfersalz der Fumarsäure, kann man dasselbe nicht übersehen. Überdies habe ich meist die schwer löslichen Cu Salze mit SH_2 zerlegt eingedampft und die Säure untersucht. Sind grössere Mengen von Maleïnsäure neben Fumar- und Äpfelsäure in Lösung, schiessen sie bei abgestuftem Eindampfen in den mittleren Fractionen aus.

lösliche Producte als Äpfelsäure in nennenswerther Menge nicht entstehen.

Diese Äpfelsäure sollte optisch nicht activ sein. Die isolirte Säure ist in dieser Richtung zwar nicht, dafür aber die über der abgeschiedenen Fumarsäure stehende Reactionsflüssigkeit untersucht worden, welche nach der Titration etwa 16% Äpfelsäure hielt. In einem Falle, wo 25 *g* chemisch reiner Maleïnsäure mit 100 *g* Wasser 6 Stunden auf 180—190° erhitzt worden waren, war im Apparate von Lippich im 300 *mm*-Rohr die Ablenkung thatsächlich Null, da im Mittel die optische Neutralität sich mit reinem Wasser und mit der Lösung bei 1°484 einstellte. Bei einem zweiten Versuch, der sonst ganz wie der vorige, nur mit käuflicher Maleïnsäure angestellt war, zeigte sich eine kleine, aber doch merkliche Differenz, wie sie freilich bloss mit einem so ausserordentlich feinen Instrument, wie das von Lippich construirte, erkennbar ist.

Die Ablesungen mit der Lösung ergaben 1°554, mit Wasser 1°492, wie ausser mir auch Herr Dr. P. Czermak gefunden hat, dem ich für diese Beihilfe auch hier danke.

Da ich den Gegenstand nicht weiter verfolgt habe, enthalte ich mich weiterer Schlüsse.

Die Überführung der Maleïnsäure in Äpfelsäure mit Natronlauge gelingt leicht, wenn man die von Loydl für die Darstellung der inactiven Äpfelsäure aus Fumarsäure gegebene Vorschrift anwendet. Zweckmässiger als das Extrahiren mit Äther ist es, die mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzte Lösung durch zweimaliges starkes Eindampfen von der Hauptmenge des Glaubersalzes zu befreien und die letzte Mutterlauge mit überschüssigem Alkohol zu vermischen. Die von den letzten Resten Natriumsulfat getrennte alkoholische Flüssigkeit wird nach dem Eindampfen in derselben Art verarbeitet, wie vorher beschrieben ist. Neben Äpfelsäure sind nicht unerhebliche Mengen von Fumarsäure entstanden. Die so gewonnene Äpfelsäure unterscheidet sich von der durch Erhitzen mit Wasser dargestellten bloss dadurch, dass die zuerst anschiessenden Fractionen etwas höher schmelzen, sie verflüssigen sich vollständig erst bei 140°; die späteren schmelzen glatt bei 130—131°. Möglicherweise ist

den schwerer löslichen Antheilen etwas Fumar- oder Maleïnsäure beigemischt.

Äpfelsäure aus Fumarsäure habe ich nach der Vorschrift von Loydl und durch Erhitzen der Fumarsäure mit Wasser dargestellt. Die Umwandlung in letzterer Art geht, wie schon erwähnt, viel schwieriger als bei der Maleïnsäure vor sich.

Bei folgenden Versuchen ist die Säure entweder mit reinem Wasser oder gesättigter Fumarsäurelösung erhitzt, nach dem völligen Umkrystallisiren der Titre der Lösung bestimmt und aus demselben die Umwandlung berechnet worden.

		Umgewandelt:
2·8 5 g Fumarsäure	mit 30 cm^3 3½ Stunden auf 135°.	0·8%
5 g „	„ 10 cm^3 „ „ „	1·1
5 g „	„ 5 cm^3 „ „ „	1·5
10 g „	„ 50 cm^3 6 Stunden auf 180—190°.	11·6
10 g „	„ 10 cm^3 5 „ „ 170.	18·7[1]

Die Umwandlung ist bei höherer Temperatur grösser, sie scheint durch grössere Wassermengen beeinträchtigt zu werden.

Die isolirte und gereinigte Äpfelsäure zeigte in Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt keinerlei Unterschied mit der aus Maleïnsäure, dasselbe gilt von jener, die nach Loydl vermittelst Ätznatron gewonnen worden ist. Die mit reinem Wasser dargestellte wurde analysirt.

0·1594 g gaben 0·2088 g CO_2 und 0·0659 g H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6O_5$	Gefunden
C	35·81	35·95
H	4·46	4·65

Loydl hat von seiner inactiven Äpfelsäure mitgetheilt, dass sie, auf 200° erhitzt, ausschliesslich Fumarsäure liefert. Da die gewöhnliche active Säure bekanntlich bei höherer Temperatur

[1] Die von der unveränderten Fumarsäure getrennte Lösung ist mit Kupfercarbonat gesättigt und eingedampft worden. Die charakteristischen Krystalle des maleïnsauren Kupfers treten nicht auf. Die beim Eindampfen erhaltenen Abscheidungen mit Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferten wieder nur Fumarsäure und kleine Mengen einer syrupösen Lauge, aus der immer noch Fumarsäure, nicht aber Maleïnsäure zu gewinnen war.

in Fumar- und Maleïnsäure übergeht, würde eine solche Verschiedenheit von grossem und besonders stereochemischem Interesse sein. Die Angaben von Loydl beruhen aber auf einem Irrthum.

Sowohl die active Äpfelsäure, als auch die beiden inactiven aus Maleïnsäure und Fumarsäure, verhalten sich beim Erhitzen ganz gleich. Bei raschem Erhitzen auf 200° und wenn die flüchtigen Zersetzungsproducte im Vacuum oder durch einen Luftstrom weggeführt werden, liefern sie ganz gleichmässig annähernd gleiche Mengen Maleïnsäure und Fumarsäure, letztere überwiegt aber bedeutend (etwa 9mal), wenn die Temperatur langsam ansteigt daher Maleïnsäureanhydrid, sowie das Wasser in das heisse Bad zurückfliessen können. Wahrscheinlich hat Loydl, der seinen Versuch nicht genauer beschreibt, die letztgenannten Bedingungen eingehalten, vielleicht sogar im geschlossenen Rohr erhitzt.

Ein wesentlicher Unterschied besteht also zwischen der inactiven Äpfelsäure aus Maleïnsäure und aus Fumarsäure nicht.

Dabei ist allerdings ein Umstand zu berücksichtigen. Da die Fumarsäure bei niedrigerer Temperatur schwierig, bei erhöhter Temperatur aber leichter in Äpfelsäure übergeht, ist wahrscheinlich der Äpfelsäure, die durch Erhitzen wässeriger Maleïnsäurelösung auf 180—190° entstanden ist, solche beigemischt, die aus der primär gebildeten Fumarsäure unter Aufnahme von Wasser sich bildet. Dafür spricht vor Allem der Umstand, dass bei höheren Temperaturen (170°) bei fortschreitendem Erhitzen die Fumarsäure abnimmt, daher in Äpfelsäure übergeht.

Wie Maleïnsäure sich beim Erhitzen für sich verhält, ergaben folgende Versuche:

3 Röhren mit je 1 *g* Maleïnsäure wurden auf 130° erhitzt, und zwar in der Dauer von 3, 6 und 9 Stunden.

Nach dem Erkalten war Fumarsäure in grossen Krystallen abgeschieden. In jedes Rohr kam 5 cm^3 Fumarwasser, dann wurde erwärmt, wobei kein Schmelzen eintrat, was auf die Abwesenheit von Maleïnsäureanhydrid schliessen lässt. Die erkalteten Lösungen wurden nach 18 Stunden titrirt.

Dauer des Erhitzens	9	6	3 Stunden
Titre der Lösung	5·75	9·82	18·1 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH
Fumarsäure gebildet	88	77	58%

Die Umwandlung geht demnach anfänglich rasch vor sich und nimmt später nur langsam zu. Die Lösungen, die drei und 9 Stunden erhitzt waren, wurden mit Kupfercarbonat neutralisirt und eingedampft. Die erstere schied reichlich, die letztere fast gar kein maleïnsaures Kupfer ab, beide gaben ein nicht krystallisirtes sehr leicht lösliches Salz, offenbar das der Äpfelsäure, das auch, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die der inactiven Äpfelsäure charakteristische Form zeigte.

Die Äpfelsäure entsteht demnach beim Erhitzen der Maleïnsäure für sich oder mit Wasser unter allen Umständen. Der Übergang von Maleïnsäure in Fumarsäure wäre desshalb derart erklärbar: aus Wasser und Maleïnsäure entsteht zunächst Äpfelsäure, die dann unter Wiederabspaltung von Wasser in Fumarsäure übergeht.

Dass die Äpfelsäure, in wässeriger Lösung erhitzt, unter Umständen, d. h. bei starker Concentration in Fumarsäure thatsächlich übergeht, wie ich gefunden habe, kann natürlich nicht überraschen. Bei geringeren Concentrationen tritt dieser Übergang aber gar nicht ein.

Eine 25% Lösung von Äpfelsäure (aus Maleïnsäure dargestellt) in Wasser wurde mit Fumarsäure gesättigt und mit Fumarwasser in folgenden Verhältnissen vermischt.

Äpfelsäure	Fumarwasser
5	0
4	1
3	2
2	3
1	4

Die Röhren wurden $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 140° erhitzt, zeigten aber mit Ausnahme des ersten, welches nach wochenlangem Stehen einige winzige Kryställchen ansetzte, nicht die geringste Abscheidung.

Nicht anders verliefen Versuche mit der activen Äpfelsäure.

Wenn also selbst eine 20%ige Apfelsäurelösung keine Fumarsäure liefert, so kann noch viel weniger die Äpfelsäure, welche beim Erhitzen einer 5%igen Lösung von Maleïnsäure entsteht, in Fumarsäure übergehen, und darum kommt die Äpfelsäure als Zwischenglied der Umlagerung nicht in Betracht. Da aber nachweisbar Äpfelsäure immer entsteht, wenn die Umlagerung zu beobachten ist, also beide Processe parallel laufen, bleibt kein

anderer Ausweg, als die Annahme, die Bildung von Äpfelsäure begünstige katalytisch die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure. Auf Grund dieser Annahme lassen sich die mitgetheilten Thatsachen einheitlich erklären, auf Grund derselben ist auch eine Vorstellung über das Verhalten der Äpfelsäure beim Erhitzen zu gewinnen. Da umso weniger Fumarsäure gebildet wird, je rascher man die Destillationsproducte wegschafft, so dürfte die Äpfelsäure unter Wasserabspaltung wahrscheinlich nur Maleïnsäure, beziehungsweise deren Anhydrid geben, die aber, mit Wasser in Berührung, sich so verändert wie beim Erhitzen im geschlossenen Rohr. Beim Erhitzen kleiner Mengen von Äpfelsäure im Reagirrohr kann man unter Umständen fast nur Maleïnsäure erhalten.

Wahrscheinlich wird auch die Bildung von Fumarsäure beim Erhitzen fester Maleïnsäure in derselben Art erfolgen, da ja auch hier anfänglich Maleïnsäureanhydrid und Wasser entstehen müssen, welch' letzteres auf unveränderte Säure einwirken wird.

Einwirkung von Säuren auf Maleïnsäure.

Schon Kekulé hat gefunden, dass Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, sowie Salpetersäure die Maleïnsäure in Fumarsäure umlagern. Dieselbe Wirkung fand ich bei Schwefel-, Phosphor-Phosphoriger- und Arsensäure, sowie bei verschiedenen organischen Säuren.

Die Umwandlung durch starke anorganische Säuren ist von der Concentration derselben abhängig, bei den Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure ist jene der Concentration direct proportional, bei der Schwefelsäure ist eine bestimmte mittlere Concentration am günstigsten.

Von den Halogenwasserstoffsäuren wandelt Jodwasserstoffsäure am raschesten, Bromwasserstoffsäure am schwächsten um. In qualitativer Beziehung ist von Wichtigkeit, dass neben Fumarsäure stets Additionsproducte der Maleïnsäure entstehen.

Von Fittig ist bereits vor langer Zeit nachgewiesen worden, dass rauchende Bromwasserstoffsäure die Maleïnsäure in eine Verbindung überführt, die nach ihm möglicherweise ein gemischtes Anhydrid von Fumarsäure und Brombernsteinsäure sein könnte, da sie, mit Wasser behandelt, Fumarsäure hinterlässt, während

Brombernsteinsäure in Lösung geht und einen der vermutheten Zusammensetzung nahe liegenden Bromgehalt besitzt.

Diese Beobachtung ist merkwürdigerweise späterhin nicht weiter beachtet worden, obzwar sie beweist, dass der Bildung von Fumarsäure die von Brombernsteinsäure parallel verlaufen muss, da die Fumarsäure Bromwasserstoff äusserst schwierig aufnimmt.

Ganz dasselbe konnte ich für die Einwirkung von Salzsäure nachweisen.

5 *g* Maleïnsäure in einem Stöpselcylinder mit 25 cm^3 bei 0° gesättigter Salzsäure übergossen, gingen, ohne sich merklich zu lösen, im Verlauf von 4 Tagen in ein weisses Pulver über vom Aussehen der Fumarsäure. Dasselbe wurde vor der Pumpe gesammelt, mit wenig Salzsäure gewaschen und über Ätzkali getrocknet, bis es nicht mehr nach Salzsäure roch. Es wog dann 4·34 *g* und war stark chlorhältig.

0·2098 *g*, mit Natriumamalgam zerlegt, gaben 0·0905 *g* AgCl.

Diesem Chlorgehalt entsprechen 0·0962 *g* Chlorbernsteinsäure, das Pulver enthielte darnach 45·8% Chlorbernsteinsäure; eine Mischung von je 1 Mol. dieser und 1 Mol. Fumarsäure hätte einen Chlorgehalt von 56·7%.

Das Pulver mit wenig kaltem Wasser extrahirt, hinterliess Fumarsäure, während ein grosser Theil in Lösung ging, der, über Schwefelsäure abgedunstet, zuerst noch etwas Fumarsäure abschied und dann glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die sehr stark chlorhältig sind, bei 151—152° schmelzen, demnach zweifellos Chlorbernsteinsäure sind. Ganz ähnliche Krystallisationen gaben das von dem ursprünglichen Pulver getrennte Filtrat, sowie die zum Waschen benützte Salzsäure.

Bei Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Maleïnsäure entsteht also neben Fumarsäure Chlorbernsteinsäure, und letztere gewiss nicht aus primär gebildeter Fumarsäure, wie folgender Versuch lehrt.

In mit Kalk verschlossenen Cylindern wurden je 2 *g* Fumarsäure mit 10 cm^3 Salzsäure übergossen, einmal mit concentrirter, das anderemal mit einem Gemisch von gleichem Volum Säure und Wasser; in zwei andere Cylinder kamen die zwei Salzsäuren

für sich, und von Zeit zu Zeit wurde der Titre acidimetrisch und der Salzsäuregehalt nach Volhard ermittelt.

	Am	Salzsäure mit dem gleichen Volum Wasser — Je 1 cm^3 verbrauchte cm^3 $^1/_{10}$ NaOH	Silberlösung	Concentrirte Salzsäure — Je 1 cm^3 verbrauchte cm^3 $^1/_{10}$ NaOH	Silberlösung
Für sich	$^4/_3$ [1]	57·3	57·3	113·8	118·5
	$^{10}/_3$	57·3	57·0	113·7	118·4
	$^{15}/_3$	57·3	57·1	113·9	113·7
Mit Fumarsäure	$^4/_3$	57·3	56·4	113·8	118·5
	$^{10}/_3$	57·4	56·2	113·8	113·5
	$^{15}/_3$	57·9 57·3	56·8 57·1	114·0	113·1

Weder der Gesammttitre, noch der Gehalt an Salzsäure änderte sich, demnach entsteht unter diesen Umständen aus Fumarsäure Chlorbernsteinsäure nicht.

Nachdem hiedurch constatirt war, dass Salzsäure auch bei grosser Concentration auf Fumarsäure ohne Wirkung ist und überdies sehr concentrirte Salzsäure, in gut verkorkten Gefässen längere Zeit aufbewahrt, durch Verdunstung den Titre nicht ändert, habe ich den Nachweis versucht, ob auch bei geringeren Concentrationen der Salzsäure Maleïnsäure in Fumarsäure übergeht und daneben stets Chlorbernsteinsäure gebildet wird.

Zu diesem Behufe wurden 25% Maleïnsäurelösung, Wasser und concentrirte Salzsäure mit Fumarsäure gesättigt und in folgendem Verhältniss gemischt:

Nr.	Lösung der Maleïnsäure	Wasser	Salzsäure	Titre berechnet cm^3 $^1/_{10}$ NaOH	cm^3 $^1/_{10}$ $AgNO_3$
1	8	—	2	57·4	23·3
2	4	4	2	40·6	23·3
3	2	6	2	32·3	23·3
4	6	—	4	72·2	46·6
5	4	2	4	63·8	46·6
6	2	4	4	55·4	46·6
7	4	—	6	86·9	69·8
8	2	2	2	78·5	69·8
9	2	—	8	101·7	93·1
10	1	—	9	109·8	104·8

[1] Tag der Mischung.

Die obiger Berechnung zu Grunde gelegten Titres waren für die mit Fumarsäure gesättigten Lösungen: Maleïnsäure 42·7, Wasser 0·8, Salzsäure 116·4 *cm*³ $^{1}/_{10}$ NaOH.

Die Abscheidung aus den gemischten Lösungen erfolgte in allen Röhren schon nach 1 Stunde, sie war in jenen mit höheren Ziffern entsprechend der Zahlenordnung grösser, in 4 und 7 war unverkennbar neben Fumarsäure sehr viel Maleïnsäure ausgefallen, die in den späteren Tagen in Lösung ging. Hiedurch erklärt sich die später beobachtete Zunahme des Titres in 4 und 7. Die Abscheidung nahm während der Versuchszeit zu, umsomehr, je höher die Röhrenziffern waren.

Folgende Tabelle enthält die Werthe, welche im Verlaufe dreier Wochen durch Titration mit $^{1}/_{10}$ NaOH und $^{1}/_{10}$ Silberlösung hervorgingen.

Nr.	*cm*³	Nach 1	4	12	18	22 Tagen
1	NaOH	56·8		55·2	55·4	55·7
	$AgNO_3$	23·3		23·1	23·0	22·8
2	„	40·5		39·3	39·3	39·4
	„	22·9		21·6	21·9	22·0
3	„	31·9		31·3	31·3	31·6
	„	23·1		21·6	22·3	22·1
4	„	68·5		71·1	67·2	67·8
	„	47·1		46·9	46·6	46·6
5	„	63·5		61·7	61·9	62·2
	„	46·3		45·0	44·8	45·4
6	„	55·6	54·9	54·1	54·0	54·4
	„	—	45·7	45·1	44·8	45·4
7	„	85·0	84·1	81·8	81·0	81·1
	„	69·9	66·2	68·1	69·1	68·8
8	„	78·6	77·7	75·6	75·3	75·3
	„	69·6	68·7	68·0	68·5	69·1
9	„	101·0	98·3	94·8	94·8	95·1
	„	91·9	91·6	91·1	90·7	90·9
	„	108·6	107·7	105·1	104·1	104·1
10	„	103·6	103·2	102·2	102·2	101·4

Die Werthe zeigen geringe Unregelmässigkeiten, die sich leicht erklären, da zu jeder Titration Bruchtheile eines Cubikcentimeters in Verwendung kamen, lassen aber zweifellos erkennen, dass nicht nur rasch eine Verminderung der berechneten Werthe, sondern auch später neben der Abnahme des

Gesammttitres eine Abnahme der Salzsäure stattgefunden hat; beide Abnahmen sind umso merklicher, je günstiger die Bedingungen für die Bildung von Chlorbernsteinsäure sind, je mehr Salzsäure bei gleichem Volum vorhanden ist.

Die Entstehung der Fumarsäure ist also unter allen Umständen an die der Chlorbernsteinsäure gebunden, und es ist mehr denn wahrscheinlich, dass nach dem wichtigen Versuch von Fittig Ähnliches für die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auch bei grösserer Verdünnung gelten wird.

Jodwasserstoffsäure bewirkt die Umsetzung der Maleïnsäure in Fumarsäure sehr rasch. 1 *g* Maleïnsäure mit 5 *g* Jodwasserstoffsäure vom sp. G. 1·96 übergossen und nach 1 Tage auf eine poröse Platte gebracht, wog, über Kalk getrocknet, 0·86 *g*, mit 3 cm^3 Wasser übergossen, abgesaugt und mit Fumarwasser gewaschen, nur mehr 0·71 *g*. Die wässerige Lösung enthielt so gut wie kein Jod, hinterliess aber Kryställchen, die Ähnlichkeit mit Bernsteinsäure hatten.

3 *g* Maleïnsäure mit 5 *g* JH gaben 2·4 *g* in Fumarwasser unlösliches Product, also über 70%. Auch hier war in den verschiedenen Filtraten selbst nach dem vorsichtigsten Eindunsten ein Körper von den vermutheten Eigenschaften der Jodbernsteinsäure in irgend nennenswerther Menge nicht nachweisbar.

Jodbernsteinsäure durch Erhitzen von Fumarsäure mit einer bei —20° gesättigten Lösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig durch mehrere Stunden auf Wasserbadtemperatur darzustellen, gelang nicht, nur Bernsteinsäure war nachweisbar, ausserdem entstanden Gase.

Die Jodbernsteinsäure ist also gewiss sehr unbeständig, und in Folge dessen wäre die Erklärung von Wislicenus, wie Maleïnsäure durch Jodwasserstoff in Fumarsäure übergeht, mit den Thatsachen nicht im Widerspruche.

Nachdem es mir aber in besonderen Versuchen gelungen ist, in der abgeschiedenen Fumarsäure jedesmal Bernsteinsäure vom richtigen Schmelzpunkt und allen sonstigen Eigenschaften nachzuweisen, halte ich dafür, dass der Vorgang auch hier anders verläuft. Da Maleïnsäure mit Jodwasserstoff stets und früher Jod abscheidet, ehe Fumarsäure ausfällt, während Jodwasserstoffsäure derselben Concentration unter gleichen Umständen

ungefärbt bleibt und die Menge des ausgeschiedenen Jods weiter unzweifelhaft umso grösser ist, je mehr Fumarsäure gebildet wurde, rührt die Jodabscheidung gewiss von der Bildung der Bernsteinsäure her, und diese entsteht nicht später, wie die Fumarsäure. Letztere wird, analog wie früher auseinandergesetzt ist, in dem Masse entstehen, wie ein Theil der Maleïnsäure in Jodbernsteinsäure und diese weiter in Bernsteinsäure übergeführt wird.

Dass Salpetersäure die Maleïnsäure umlagert, hat schon Kekulé angegeben. Die Umwandlung erfolgt aber nicht so leicht, wie man aus der knappen Angabe wörtlich entnehmen könnte. Nach kurzem Kochen von Maleïnsäure in Substanz oder concentrirter wässeriger Lösung mit nicht zu verdünnter Salpetersäure scheiden sich zwar Krystallkörner ab, die aber nichts Anderes als unveränderte Säure sind, und bei Zimmertemperatur erfolgt die Umwandlung äusserst träge.

Nahezu vollständig geht sie beim Eindampfen vor sich.

5 *cm*³ einer 25⁰/₀ Maleïnsäurelösung mit 1 *cm*³ NO_3H (sp. G. 1·40) am Wasserbad eingedampft, mit Wasser nochmals zur Trockne gebracht und dann mit Fumarsäure gewaschen hinterliessen Fumarsäure, die mit $^1/_{10}$NaOH titrirt, 159·3 *cm*³ brauchte. Das entspricht 0·924 *g* Fumarsäure, also einer Umwandlung von 92⁰/₀. Das Filtrat enthielt nicht die Spur Oxalsäure.

Den Grund dieser Zersetzung anzugeben vermag ich nicht. Er dürfte in der Bildung von nitrosen Gasen kaum liegen, da sich zeigte, dass Maleïnsäure und Kaliumnitrit, in wässeriger Lösung mit Schwefelsäure vermischt, Fumarsäure nicht bilden. Vielleicht steht jene mit einer totalen Oxydation der Maleïnsäure im Zusammenhange, wofür spricht, dass bei den später angeführten Versuchen S. 142 deutlich Gasentwickelung zu beobachten war.

Die geringe Wirkung von Schwefelsäure auf Maleïnsäure hat Kekulé schon hervorgehoben. Dieser Angabe sei noch zugefügt, dass concentrirte und mässig verdünnte Schwefelsäure Maleïnsäure sehr schwierig lösen. Da später beschriebene Versuche es nothwendig machten, habe ich 1 *g* Maleïnsäure in 100 *g* Wasser mit 10 *cm*³ $^1/_{10}$ H_2SO_4 gelöst, 3 Stunden am Wasserbad erwärmt, dann eingedampft. Der Rückstand, mit Fumarwasser auf 10 *cm*³ gebracht, schied auch nach wochenlangem Stehen nicht die Spur Fumarsäure ab, diese ist also nicht entstanden.

Wie die Versuche auf S. 142 und 144 zeigen, hat Schwefelsäure auch bei grösserer Concentration eine sehr geringe Wirkung, bei höherer Temperatur setzt sie sogar die Wirkung des Wassers herab.

Ganz dasselbe gilt von Benzolsulfonsäure. Oxalsäure vermag bei Wasserbadtemperatur die Maleïnsäure nicht umzusetzen, bei höherer Temperatur ist die Umwandlung rascher, als wenn Wasser allein wirkt, dann ist aber auch Zersetzung der Oxalsäure eingetreten und Kohlendioxyd, sowie Ameisensäure entstanden.

Nachstehende Versuche geben Aufschluss über die relative Geschwindigkeit, mit der die Maleïnsäure unter dem Einfluss verschiedener Säuren in Fumarsäure übergeht.

1. 1 *cm*³ 15% Maleïnsäure vermischt mit 4 *cm*³ 4fach Normal-Chlorwasserstoff 1), Bromwasserstoff 2), Jodwasserstoffsäure, Schwefel- und Salpetersäure und in Glasröhren umgeschmolzen. Nach sechs Tagen alles klar, nur in 3 kleine Kryställchen. Dann 1 Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt, 18 Stunden stehen gelassen. 4 und 5 klar, in 1, 2, 3 Abscheidungen von Fumarsäure, die durch Titration bestimmt wurden.

Zur Titration verbraucht	1	2	3
*cm*³ 1/10 N. NaOH.........	13·3	6·0	35·1

Mischungen 1, 2 und 3, 1 Stunde auf 103° erhitzt, sonst wie früher.

	1	2	3
*cm*³ 1/10 N. NaOH........	25·2	20·2	27·7

Trotz der etwas differirenden Temperatur hat in beiden Fällen Jodwasserstoff am stärksten, Bromwasserstoff am schwächsten umgewandelt, Salpeter- und Schwefelsäure gar nicht, denn die Röhren blieben auch nach längerem Stehen noch ganz durchsichtig.

2. 1 *cm*³ Maleïnsäurelösung vermischt mit 10 f. N. Schwefels. (*a*) Salpetersäure (*b*) Salzsäure (*c*), und zwar in 1) im Verhältniss 1 Vol. : 5 Vol., in 2) im Verhältniss 1 : 4 : 1 Wasser, in 3): 1 : 3 : 2 Wasser, in 4): 1 : 2 : 3 Wasser.

Die Abscheidung von Fumarsäure erfolgte in den Mischungen mit Salzsäure am frühesten und reichlichsten. Nach 24 Tagen wurden die oben stehenden Flüssigkeiten mit einer Pipette entfernt, was in Folge der guten Ausbildung der Krystallisation

leicht war, die Krystalle rasch mit Fumarwasser abgespült, aufs Filter gebracht, gewaschen und titrirt.

	Verbrauch an $^1/_{10}$ NaOH cm^3		cm^3 $^1/_{10}$ NaOH
1*a*	0·5	3*a*	1·4
1*b*	16·7	3*b*	3·2
1*c*	26·5	3*c*	7·1
2*a*	1·4	4*a*	1·1
2*b*	9·9	4*b*	0·2
2*c*	23·6	4*c*	2·2

Die Salzsäure wirkt bei allen Verdünnungen am stärksten. Die Salpetersäure bei grosser Concentration stärker wie die Schwefelsäure, bei sehr geringer dagegen schwächer. Die Schwefelsäure hat überhaupt geringen Einfluss, der bei mittlerer Concentration noch am grössten zu sein scheint.

Die Unterschiede in der Wirkung der drei Säuren werden umso kleiner, je mehr sie verdünnt sind.

3. Im Hinblicke auf die Erfahrungen, die auf anderen Gebieten über den Einfluss von Salzen auf Reactionsgeschwindigkeiten gemacht worden sind, erschien es nicht überflüssig, auch diesen festzustellen.

4 cm^3 25% Maleïnsäure mit 16 cm^3 10 f. N. Salzsäure gemischt, 6 cm^3 in ein Rohr gefüllt 1), der Rest in zwei Hälften getheilt, die eine unter Kühlung mit überschüssigem Lithiumchlorid, die zweite ebenso mit Salmiak vermischt, geschüttelt, rasch filtrirt, und wieder je 6 cm^3 2) und 3) in ein Rohr gebracht. Die Abscheidung von Fumarsäure erfolgte in 2 am raschesten, am langsamsten in 3, späterhin wurde sie in 2 langsamer als in den anderen Röhren.

Nach 12 Tagen wurde die Fumarsäure getrennt und titrirt.

	1	2	3
cm^3 $^1/_{10}$ NaOH	20·7	15·5	21·1

Das Endstadium wird also durch Zusatz von Salmiak nicht berührt, durch Lithiumchlorid merklich gemindert.

Je 1 cm^3 25% Maleïnsäure vermischt mit 1 cm^3 Fumarwasser und 4 cm^3 10fach N. Salpetersäure. 1 blieb für sich, 2 mit überschüssigem Ammoniumnitrat, 3 mit Kalisalpeter in Substanz 12 Tage stehen. 1 hatte dann reichlich, 2 nichts, 3 sehr wenig abgeschieden.

Versuche bei erhöhtem Druck.

Da Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur bei solchen Concentrationen merklich wirkt, die äquimolecular Oxalsäure nicht liefern kann, wurden Versuche mit diesen zwei Säuren und mit Benzolsulfonsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 130°, beziehungsweise 135° durchgeführt.

1 *cm³* 25% Maleïnsäure vermischt mit 4 *cm³*: Fumarwasser 1), 2fach N. Oxalsäure 2), 2fach N. Benzolsulfonsäure 3). 2 Stunden auf 100° erhitzt, keine Veränderung, dann 2½ Stunden auf 120°, Abscheidung bloss in 2), 2½ Stunden auf 130°: Abscheidung in allen Röhren. Titration der Fumarsäure nach 8 Tagen.

	1	2	3
cm³ 1/10 NaOH	7·0	10·9	4·0

In einem zweiten Versuch ist ausserdem eine Röhre mit Schwefelsäure 4) eingeschaltet und 3½ Stunden auf 135° erhitzt worden. Titration nach 11 Tagen.

	1	2	3	4
cm³ 1/10 NaOH	6·0	9·5	4·8	4·5

Übereinstimmend wirkte bloss die Oxalsäure beschleunigend. Benzolsulfonsäure und Schwefelsäure verzögern.

Vor der Titration sind den geöffneten Röhren Flüssigkeitsproben entnommen und deren elektrische Leitfähigkeit bestimmt worden. Hiebei habe ich mich der liebenswürdigen Unterstützung des Herrn Svante Arrhenius zu erfreuen gehabt, dem ich für Rath und Hilfe auch an dieser Stelle freundlichst danke. Dieser Umstand enthebt mich auch einer Beschreibung der Versuchsanordnung und sei bloss Folgendes erwähnt:

Die Widerstandsbestimmungen geschahen zuerst bei 22°, dann bei 58, 96 und wieder bei 22°. Bei der Oxalsäure musste, um die in Lösung befindliche Kohlensäure zu entfernen, vorher auf 100° erhitzt werden, um die Messungen zu ermöglichen.

Mit Hilfe von Interpolationen wurde aus den Zahlen von Kohlrausch Wiedemann, Elektricität, für 2fach N. H_2SO_4 bei einer Temperatur von 21·3° die Leitfähigkeit von 3543.10⁻⁸ S. E. berechnet. Mit dieser Zahl wurden die beobachteten Zahlen auf Leitungsvermögen in S. E. bei den obenstehenden Temperaturen umgerechnet, wozu wieder Inter- und Extrapolationen nothwendig waren, und endlich auch für die (corr.) Temperatur von 134°, bei der die Umwandlung der Maleïnsäure durch Erhitzen erfolgt ist.

	22°	58°	96°	Ber. f. 134
1) Maleïnsäure allein	231.10—8	343.10—8	403.10—8	463.10—8
2) „ mit Oxals.	491 „	691 „	787 „	883 „
3) „ „ Benzolsulfons.	3485 „	5520 „	7335 „	9150 „
4) „ „ Schwefels.	3568 „	4865 „	5381 (?)[1]	5899 „

Die für die Temperatur von 134° aus den für 58 und 96° gefundenen berechnete Zahl kann von der wahren Leitfähigkeit bei 134 (beziehungsweise 130) nicht erheblich abweichen.

In runder Zahl drückt sich das Verhältniss der Leitungsvermögen von Maleïnsäure allein : Oxalsäure : Schwefelsäure : : Benzolsulfons = 1 : 2 : 14 : 20 aus, während die abgeschiedenen Mengen von Fumarsäure im Verhältniss 1:1·6:0·7:0·8 stehen.

Dies mit den früher mitgetheilten Daten für die starken Mineralsäuren zusammengefasst, zeigt zweifellos, dass die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure durch Säuren mit dem Leitungsvermögen in directem Zusammenhange nicht steht.

Es ist aber nicht unmöglich, dass bei grosser Verdünnung die Umwandlung vom Leitungsvermögen doch abhängig ist. Hiefür spricht die Thatsache, dass, wie früher beschrieben ist, die grossen Unterschiede der Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure nur bei grosser Concentration bestehen, bei abnehmender aber sich annähernd ausgleichen. Dafür lässt sich auch der Verlauf einer anderen Versuchsreihe geltend machen, bei welcher leider in Folge eines Versehens die Bestimmung, welche allen Zweifel hätte lösen können, unausführbar blieb.

Je 25 cm^3 Normalmaleïnsäure wurden mit 25 cm^3 von Normalsalz-, Salpeter-. Schwefel-, Oxals. und Benzolsulfons. in Fläschchen gefüllt, die eine Spur fester Fumarsäure enthielten und mit Kautschukstöpsel verschlossen. in einen auf 25° gehaltenen Thermostaten kamen. Alle Lösungen sind vorher mit Fumarsäure gesättigt und das Gleichgewicht durch Titration constatirt worden. Titrirt wurde mit sehr verdünntem Barytwasser. Die Differenzen betrugen nie mehr wie ein Zehntel Cubikcentimeter.

Der Titre der Gemische nahm so langsam ab, dass ich in meiner vorläufigen Mittheilung die Änderung nicht zu behaupten

[1] Die Leitfähigkeit nahm während des Versuches ab. was möglicherweise von einem Gase herrührt, das aber beim Herausnehmen des Gefässes nicht wahrzunehmen war.

wagte. Im Verlaufe von 10 Monaten ist sie aber deutlich genug und unter Verhältnissen zu Tage getreten, die einen Irrthum ausschliessen dürften.

Gemisch gleicher Volume von N. Maleïnsäure mit Normal-	Titre am 12/5	27/7	11/10	25/2
1. Salzsäure	21·72	21·27	21·15	21·00
2. Salpetersäure	22·19	21·71	21·39	21·2
3. Schwefelsäure	21·59	21·54	21·49	21·36
4. Oxalsäure	21·70	21·72	21·67	21·35
5. Maleïnsäure	21·68		21·78	21·61

Leider ist mir der auf sublimirte Oxalsäure gestellte Anfangstitre der Barytlösung verloren gegangen, es war daher nicht möglich zu constatiren, ob dieser in so langer Zeit keine Änderung erfahren hat. Doch selbst wenn man eine solche in Betracht ziehen wollte, bliebe es unerklärt, warum der Titre verschiedener Säuren in Gefässen derselben Glassorte gegenüber der gleichen Barytlösung so ungleich abgenommen habe. Selbstverständlich kommt auch die Einwirkung der Säuren und des Wassers auf das Glas in Betracht. Da aber nach Emmerling Schwefelsäure Glas am stärksten angreifen soll, so kann jene auch nicht erklären, warum Schwefelsäure den Titre geringer ändert als Salz- und Salpetersäure.[1]

Endlich glaube ich mich darin nicht zu täuschen, dass die schliesslich am Boden der Gefässe 1 und 2 befindliche feste Fumarsäure beträchtlicher war als die eingetragene und die einzelnen Kryställchen an Grösse zugenommen hatten.

Nimmt man eine katalytische Wirkung der Säuren auf die Maleïnsäure an, so steht das Mass dieser bei den einzelnen Säuren mit ihrem Leitungsvermögen in so guter Übereinstimmung, als unter den gegebenen Verhältnissen erwartet werden kann.

Ich halte es für möglich, dass die katalytische Wirkung darin besteht, dass entsprechend dem Leitungsvermögen Äpfelsäure gebildet wird und in Folge dieses Überganges geradeso wie bei

---

[1] Die Gefässe waren zum Schlusse innen und aussen blank wie vor dem Versuche. Würde die Titreänderung in *a* allein von der Auflösung des Glases herrühren, müssten im Inneren 0·4 *g* Glas in Lösung gegangen sein, was eine nicht zu übersehende Änderung der Oberfläche hätte herbeiführen müssen.

der Einwirkung von reinem Wasser bei höherer Temperatur ein Theil der Maleïnsäure in Fumarsäure übergeht.

Organische Säuren.

Die Thatsache, dass Oxalsäure rascher umlagert als Schwefelsäure und Benzolsulfonsäure, konnte mit der Zersetzlichkeit der ersteren in Zusammenhang stehen. Besondere Versuche zeigten nämlich, dass Oxalsäure bei Wasserbadwärme ohne jede merkliche Wirkung ist, und dass anderseits, wenn bei höherer Temperatur Fumarsäure entsteht, immer die Zerfallsproducte der Oxalsäure, Kohlendioxyd und Ameisensäure nachweisbar sind. Darüber konnten Versuche mit Fettsäuren und Säuren der Oxalsäurereihe Aufschluss bringen.

Fettsäuren. In einer Versuchsreihe wurden je 4 *cm*³ 2fach normaler Lösungen von Ameisensäure 1, Essigsäure 2, Normalbuttersäure 3, Isobuttersäure 4, Oxyisobuttersäure 5 mit 1 *cm*³ 25% Maleïnsäurelösung 3½ Stunden auf 125°, in einer zweiten Reihe ebensolang auf 160° erhitzt und jedesmal ein Rohr, das auf 1 *cm*³ Maleïnsäurelösung 4 *cm*³ Fumarwasser enthielt 6, zugefügt. Die Röhren öffneten sich ohne Druck, die Bestimmung der Fumarsäure geschah nach 5-, beziehlich 8tägigem Stehen.

	Verbrauch von ¹/₁₀ NaOH					
	1	2	3	4	5	6
Erhitzen auf 125° . .	11·5	7·6	0·6	6·9	14·5	8·1
„ „ 160° . . .	20·4	14·9	9·0	13·0	20·2	11·7

Die Säuren, die schwächer umwandeln, ja, die Reaction, die Maleïnsäure mit Wasser allein gibt, verzögern, sowie jene, die sie beschleunigen, sind in beiden Reihen dieselben, so dass ein Zufall ausgeschlossen werden kann.

Mehrbasische Säuren. Da isomere mehrbasische Säuren häufig verschieden leicht Kohlendioxyd abspalten, konnten Versuche mit solchen Aufschluss bringen, ob die Umwandlung der Maleïnsäure durch Oxalsäure mit der Kohlensäureabspaltung in Zusammenhang steht.

Je 1 *cm*³ 25% Maleïnsäure mit 4 *cm*³ 1 Fumarsäure 2 2fach N. Malonsäure, 3 2fach N. Isobernsteinsäure 3½ Stunden auf 135°. Nach 42 Stunden wurde die Fumarsäure bestimmt.

	1	2	3
Verbrauch von ¹/₁₀ NaOH	7·0	9·6	12 *cm*³

Malonsäure und Isobernsteinsäure beschleunigen die Umsetzung also geradeso wie Oxalsäure.

In den Röhren 2 und 3 war starker Druck. Die entweichende Kohlensäure vermittelst einer Luftpumpe in ein Natronkalkrohr geführt, zeigten

nahezu genau dasselbe Gewicht wie jene, die aus Röhren ausströmte, in welcher die gleich concentrirten Säuren ohne Maleïnsäurezusatz in gleicher Art erhitzt worden waren.

Die isomeren Glutarsäuren sind in Wasser so weit löslich, dass doppelt Normallösungen bereitet werden können. Versuche mit ihnen verliefen folgendermassen:

A. Je 1 cm^3 25% Maleïnsäure vermischt mit 4 cm^3 2fach Normal 1), Glutar- 2) Brenzwein- 3), Dimethyl- 4), Äthylmalonsäure 5), Fumarwasser $3^1/_2$ Stunden auf 135° erhitzt.

B. Ausserdem wurden je 4 cm^3 der Säuren 1, 2, 3, 4 mit 1 cm^3 Fumarwasser in demselben Trockenschrank mit erhitzt.

	1	2	3	4
Es entwich CO_2 aus: *A*......	0·0035	0·003	0·1035	0·1180 *g*
B......	0·0000	0 000	0·1730	0·1711

Nach 8 Tagen wurde die Fumarsäure bestimmt:

	1	2	3	4	5
Verbrauch von $^1/_{10}$ NaOH.....	10·2	8·0	2·6	6·4	9·55

Für den vollständigen Zerfall der Glutarsäuren unter Abgabe von 1 Mol. CO_2 berechnet sich 0·176 *g* CO_2. Es scheint also bei Gegenwart von Maleïnsäure die Zersetzung schwieriger zu verlaufen als bei deren Abwesenheit.

Die abgeschiedenen Mengen von Fumarsäure bedürfen für 3 und 4 einer Correctur, da das Lösungsmittel nach dem Erhitzen eine andere Zusammensetzung hat als vorher. Ich habe dieselbe derart zu ermitteln gesucht, dass ich feststellte, wie viel Fumarsäure die Flüssigkeiten der Röhren 3 und 4 der Reihe *B* nach dem Erhitzen aufzunehmen vermögen. Mit Hinzurechnung dieser Mengen stellt sich in den Versuchen *A* 1 bis 5 die abgeschiedene Fumarsäure, beziehungsweise die verbrauchte Menge $^1/_{10}$ NaOH zu

1	2	3	4	5
10·2	8·0	6·3	7·6	9·55

Die Wirkung verschiedener mehrbasischer organischer Säuren ist demnach ziemlich gleich und merklich nicht sehr verschieden von der des Wassers.

Beim Erwärmen von Maleïnsäurelösungen mit Phloroglucincarbonsäure und mit einem äquivalenten Gemisch von dioxyweinsaurem Natrium und verdünnter Schwefelsäure ist die Bildung von Fumarsäure nicht zu beobachten gewesen, was neuerdings bestätigt, dass die Abspaltung von CO_2 ohne Wirkung ist. Das dioxyweinsaure Natrium verdanke ich der Güte des Herrn Directors C. Glaser, dem ich auch an dieser Stelle bestens danke.

Organische Säuren üben also durchwegs geringen Einfluss, und die kleinen Differenzen ihrer Wirkung lassen sich vorläufig nicht erklären.

Die Umwandlung der Maleïnsäure durch Säuren könnte vielleicht auch derart gedeutet werden, dass diese vorübergehend Äpfelsäure bilden, die unter Wasserabspaltung Fumarsäure liefert. Obzwar schon die bisher beschriebenen Beobachtungen gegen eine solche Auslegung sprechen, habe ich doch noch einige Versuche ausgeführt, die zeigten, dass eine 25% Äpfelsäurelösung in den verschiedensten Verhältnissen mit Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure vermischt, bei gewöhnlicher Temperatur Fumarsäure auch nach vielwöchentlichem Stehen nicht abscheidet, während ganz analog gemischte Maleïnsäurelösungen reichlich abgeschieden haben.

Stellt man die Resultate, die dieser Abschnitt geliefert hat, zusammen, so ergibt sich erstlich, dass nur jene Säuren die Maleïnsäure leicht in Fumarsäure verwandeln, die auf jene leicht chemisch einzuwirken vermögen.

Bei den Halogenwasserstoffsäuren lässt sich unzweideutig verfolgen, dass Umwandlung und Entstehung eines Additionsproductes gleichzeitig sind, dass also beide Vorgänge gesetzmässig in Verbindung stehen, nachdem ganz dasselbe für die Einwirkung von Wasser, sowie für die Einwirkung von Brom gilt und gewiss ebenso für die Einwirkung von Chlor richtig sein dürfte, nachdem ferner für einige dieser Reactionen festgestellt und für andere sehr wahrscheinlich ist, dass die entstehenden Additionsproducte in Folge ihrer relativen Beständigkeit als Zwischenformen nicht in Frage kommen, muss auf einen katalytischen Zusammenhang der nebeneinander laufenden Processe geschlossen werden.

Die Gründe, die dafür sprechen, dass die Addition der ursächliche und die Umlagerung der katalytisch angeregte Process ist, brauchen wohl nicht besonders erörtert zu werden. Einige Schwierigkeiten macht es, die freilich nur geringe Verschiedenheit in der Wirkung organischer Säuren, die Thatsache, dass manche Säuren die Wirkung reinen Wassers herabmindern, endlich zu erklären, dass Salpetersäure, von der ein Additionsproduct weder erwartet, noch nachgewiesen werden konnte, die Umwandlung so erheblich bewirkt.

Ich kann es also nur als Vermuthung hinstellen, dass die Salpetersäure dadurch katalytisch wirkt, dass sie einen Theil der Maleïnsäure oxydirt; die Beobachtungen der folgenden Abschnitte dürften diese Vermuthung unterstützen.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salze der Maleïnsäure.

Die Salze mit Schwermetallen setzen sich mit Schwefelwasserstoff sehr leicht um, wenn sie fein gepulvert sind und beim Durchleiten des Gases umgeschüttelt wird. Das Filtrat vom Metallsulfid eingedampft und mit fumarsäurehältigem Wasser auf ein solches Volum (in der Regel 5 oder 10 cm^3) gebracht, dass die Maleïnsäure leicht in Lösung gehen kann, scheidet ausnahmslos Fumarsäure ab. Obzwar die physikalischen Eigenschaften der schwer löslichen Säure und ihr Verhalten beim Erhitzen über ihre Natur keinen Zweifel liessen, habe ich doch in zwei Fällen die Elementaranalyse ausgeführt, welche scharf stimmende Werthe ergab. Die relative Menge von Fumarsäure ist einmal von der Natur des Metalls, welches in das Sulfid übergeht, ausserdem aber noch von einer Reihe anderer Umstände abhängig, welche genau festzustellen nicht gelungen ist. Dem naheliegenden Einwurf, die verwendeten Salze hätten von vornherein fumarsaures Salz enthalten, können die Thatsachen begegnen, dass erstlich zu ihrer Darstellung möglichst reine Maleïnsäure[1] in Anwendung gekommen ist, dass zweitens die Salze in einer mit Fumarsäure gesättigten Lösung, die freie Mineralsäure enthält, vollständig auflöslich waren, dass es sich in den meisten Fällen nicht um eine spurenweise, sondern oft sehr bedeutende Umwandlung handelt und letztere überdies bei ein- und demselben Präparat

[1] Aus der käuflichen Maleïnsäure, die stets, oft viel Fumarsäure enthält, kann durch Umkrystallisiren ein ganz reines Präparat nicht erhalten werden. Die Maleïnsäure war überall dort, wo es sich um die Abwesenheit jeder Spur von Fumarsäure gehandelt hat, derart gereinigt, dass Maleïnsäureanhydrid in einer unzureichenden Menge Chloroform in der Kälte gelöst, die von dem Ungelösten, das Fumarsäure enthält, abgegossene Lösung theilweise abdestillirt, das Auskrystallisirte nochmals in gleicher Weise behandelt, endlich in wenig lauwarmem Wasser in die Säure übergeführt wurde. Die so erhaltenen grossen Krystalle lösen sich in Fumarwasser absolut klar auf.

sehr verschieden gefunden wurde, wenn noch secundäre Einflüsse auftraten.

I. Maleïnsaures Kupfer.

4 Antheile von je 1 *g* maleïnsaurem Kupfer (Nummern 1 bis 4, 2 und 4 mit je 2 *g* Kupfercarbonat vermischt) wurden mit 25 *cm*³ Wasser übergossen, 1 und 2 in der Kälte, 3 und 4 kochend mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Einleiten wurde fortgesetzt, bis die Flüssigkeiten auch nach einigem Stehen nach Schwefelwasserstoff deutlich rochen. Die Filtrate (von 1, 2 und 4 dunkelgrün gefärbt) wurden eingedampft, bis das colloidale Schwefelkupfer filtrirbar war, dann zur Trockene und mit Wasser auf 5 *cm*³ gebracht.

	1	2	3	4
Zur Titration der Fumarsäure wurden gebraucht *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH	35·5	37·7	19·1	60·3
Fumarsäure gebildet in Procenten....	35·1	37·7	20·7	57·2

Maleïnsäure war in allen vier Operationen unverändert geblieben; in Versuch 3 war gar kein, in 1 und 2 wenig, in 4 viel colloidales Schwefelkupfer in Lösung gegangen.

Eine ungewogene Menge Kupfersalz wurde im kochenden Wasserbad nicht länger mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis das blaue Pulver vollständig schwarz geworden war. Lösung wie oben auf 5 *cm*³ gebracht, nach zwei Tagen wurde der Titre der Lauge über der abgeschiedenen Fumarsäure und diese selbst bestimmt. Die Lösung war so gut wie frei von Schwefelsäure.

1 *cm*³ Lösung braucht 13·00 *cm*³, die Fumarsäure 24·5 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH. Umwandlung 27·37.

a) 1 *g* Maleïnsäure in 25 *g* Wasser gelöst, mit 1 *g* Kupfercarbonat bis zur Beendigung der Kohlensäureentwickelung digerirt, im kochenden Wasserbad mit SH_2 $1^1/_2$ Stunden behandelt, letzterer im CO_2-Strome verdrängt, im Vacuum eingeengt, filtrirt, auf 10 *cm*³ gebracht.

b) 1 *g* Maleïnsäure mit 10 *g* Kupfercarbonat, sonst wie oben behandelt, während dem Einleiten noch 30 *g* Wasser zu, um den dicken Brei im Kolben etwas dünner zu machen. Beide Proben wurden mit Wasser auf 10 *cm*³ gebracht.

In *a*) und *b*) Maleïnsäure noch unverändert, die abgeschiedene Fumarsäure nahezu gleich viel. Durch einen Unfall wurde die directe Bestimmung vereitelt, desshalb eine indirecte durch Ermittelung des Titres der Lösung über der ausgeschiedenen Fumarsäure vorgenommen, die für *b*) etwas zu niedrige Werthe ergeben musste, da die Lösung *b*) Schwefelsäure enthielt.

	1	2
Titre der Lösung in *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH	6·99	8·84
Fumarsäure in Procenten...............	64·1	53·6

Maleïnsaures Kupfer scheidet demnach unter allen Umständen neben Maleïnsäure Fumarsäure ab, umsomehr, je länger Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, und scheint die Bildung von colloidalem Schwefelkupfer die Umwandlung in Fumarsäure zu begünstigen. Die Umsetzung von beigemischtem Carbonat in Schwefelkupfer hat dagegen keinen Einfluss.

II. Maleïnsaures Blei.

a) Ungewogene Menge rasch zerlegt mit Fumarwasser auf 5 *cm*³. Titre der Lösung 32·9 ¹/₁₀ NaOH, Fumarsäure braucht 39·0 *cm*³. Umwandlung 19·6%.

b) 1·5 *g* (= 0·464 Säure) mit 9 *g* Bleiweiss (aus Bleiessig mit CO_2 ausgefällt), 15 Minuten im SH_2-Strom (1), dann 1·5 *g* ohne Bleiweisszusatz (2) ebensolang behandelt. Beide mit Fumarwasser auf 10 *cm*³.

	1	2
Fumarsäure brauchte *cm*³ ¹/₁₀ NaOH	25·4	25·2
Umwandlung in Procenten	31·7	31·5

Das Bleisalz verhält sich dem Kupfersalz ganz gleich. Die vermehrte Bildung von Metallsulfid aus dem Carbonat ist auch hier ohne Einfluss.

III. Silbersalz.

a) 1 *g* Salz (= 0·353 Säure), dargestellt durch Fällen des Ammonsalzes, zerlegt und mit Fumarwasser auf 5 *cm*³ gebracht.

b) 2·0803 *g* Salz (= 0·7357 *g* Säure), dargestellt aus reinem Baryumsalz, zerlegt und mit Fumarwasser auf 10 *cm*³ gebracht.

	a	*b*
Fumarsäure braucht *cm*³ ¹/₁₀ NaOH	4·0	16·9
Umwandlung	6·6%	13·2%

IV. Zerlegung verschiedener Salze unter möglichst gleichen Bedingungen.

Da das Silbersalz auffallend weniger Fumarsäure abschied als die Salze des Kupfers und des Bleies, erwies sich nothwendig festzustellen, ob auch sonst die Natur des Metalls von Einfluss sei. Um möglichst gleiche Bedingungen zu erreichen, sind äquivalente Mengen der Salze (auf 1·5 *g* Kupfersalz berechnet) mit je 25 *cm*³ Wasser in demselben Fractionskolben nicht länger im Schwefelwasserstoffstrom bei Wasserbadwärme behandelt worden,

bis kein unzersetztes Salz wahrnehmbar war; es dauerte dies in allen Fällen etwa 7 Minuten. Hierauf ist vermittelst eines Dreiweghahnes der Schwefelwasserstoffstrom durch Kohlendioxyd ersetzt, dies etwa 10 Minuten durchgeleitet, die Lösung dann vor der Pumpe filtrirt, gleichmässig mit luftfreiem Wasser verdrängt, eingedampft, der Rückstand mit Fumarwasser auf 5 cm^3 gebracht, die Fumarsäure nach zwei Tagen filtrirt und bestimmt worden.

	Fumarsäure	
	brauchte $^1/_{10}$ NaOH	gebildet in Proc. der Maleïnsäure
1·5 *g* Kupfersalz	23·3	13·7
3·016 *g* Bleisalz	27·5	16·2
	22·1	13·0
1·457 *g* Nickelsalz	3·2	1·9
2·983 *g* Cadmiumsalz[1]	52·3	19·8
	30·2	11·9
1·822 *g* Zinksalz	3·5	1·8
	3·1	1·8

Obzwar trotz möglichst gleichmässigem Arbeiten bei ein und demselben Metallsalz nicht unerhebliche Abweichungen vorliegen, die einen genauen Vergleich erschweren, so sind doch die Differenzen zwischen den Salzen verschiedener Metalle so gross, dass Versuchsfehler nicht angenommen werden können und desshalb die Natur des Metalls auf den Grad der Umwandlung zweifellos bestimmenden Einfluss hat.

Es liegt nahe, die relativen Mengen Fumarsäure, die bei den verschiedenen Reactionen entstehen, mit den Wärmetönungen der letzteren in Vergleich zu setzen. Abgesehen davon, dass die ermittelten Zahlen zweifellos nur annähernde Richtigkeit haben werden, fehlen aber auch eine Reihe thermochemischer Werthe, und desshalb ist der Vergleich nicht möglich.

Bei den beschriebenen Versuchen ist die von der Fumarsäure getrennte Lösung, die Maleïnsäure enthielt, jedesmal auf eine Ver-

[1] Das durch Eintragen von Cadmiumcarbonat in eine warme Lösung von Maleïnsäure, Filtriren vom Ungelösten und Eindampfen bis zur Krystallisation erhaltene Salz ist nicht das Neutrale, sondern ein schwer definirbares Gemisch von viel saurem und etwas neutralem Salz. Bei der Berechnung in obiger Tabelle ist die aus den Analysenwerthen sich ergebende Menge an Säure in Rechnung gezogen.

unreinigung durch Salzsäure und Schwefelsäure geprüft worden. Mit Ausnahme zweier Einzelnversuche, bei denen die Abweichung schon bemerkt ist, waren die Lösungen von den zwei Säuren so gut wie frei. Im äussersten Fall trat beim Nachweis eine leichte Opalescenz ein.

Die Überführung der Maleïnsäure kann also durch Schwefelsäure, die durch Oxydation des Schwefelwasserstoffes entstehen kann, oder durch aus dem Entwickelungsapparat mitübergerissene Salzsäure nicht bewirkt sein. Ausserdem habe ich schon früher nachgewiesen, dass verdünnte Schwefelsäure auf Maleïnsäure beim Erwärmen so gut wie ohne Wirkung ist.

Man kann die Entstehung der Fumarsäure auch nicht als eine allgemein giltige Wirkung ansehen, die eintritt, wenn die Säure durch ein beliebiges Mittel frei wird, da das Silbersalz wohl Fumarsäure liefert, wenn es mit Schwefelwasserstoff, nicht aber, wenn es mit Salzsäure zerlegt wird.

2·3412 *g* desselben Silbersalzes, das, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, 13·3% der Säure als Fumarsäure abschied, sind mit Wasser übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur mit $^1/_{10}$ N. Salzsäure genau zerlegt worden. Die eingedampfte Säure mit Fumarwasser auf 10 cm^3 gebracht, schied nicht die Spur einer unlöslichen Verbindung ab, eine Umwandlung war also nicht eingetreten.

Anderseits liefert das Barytsalz der Maleïnsäure, mit Schwefelsäure zerlegt, Fumarsäure.

2·1565 *g* in Wasser gelöst und mit der aus dem Barytgehalt (wie er durch Analyse festgestellt wurde) berechneten Menge $^1/_{10}$ N. H_2SO_4 vermischt und mit Fumarwasser auf 10 cm^3. Die abgeschiedene Fumarsäure verbrauchte 0·8 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH, entsprechend einer Umlagerung von 0·5%.

Bei manchen der beschriebenen Versuche ist eine Vermehrung der Fumarsäure dann eingetreten, wenn länger Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, als zur Zerlegung unbedingt nothwendig war. Um festzustellen, ob und in welchem Grade Schwefelwasserstoff Einfluss hat, dienten folgende Versuche:

1. 1 *g* Maleïnsäure in 100 *g* Wasser $1^1/_2$ Stunden im Schwefelwasserstoffstrom bei Wasserbadwärme, dann 1 Stunde mit CO_2 behandelt, eingedampft und mit Fumarwasser auf 5 cm^3 gebracht.

2. 2 *g* Maleïnsäure in 10 cm^3 H_2O $^1/_2$ Stunde kalt, $^1/_2$ Stunde heiss, dann wieder $^1/_2$ Stunde kalt mit Schwefelwasserstoff behandelt, eingedampft und auf 10 cm^3 gebracht.

3. 1 *g* Maleïnsäure genau so behandelt wie die unter IV. beschriebenen äquivalenten Mengen Salze, mit ebensoviel Wasser verdünnt, als sonst zum Waschen verwendet wurde, dann auf 4 *cm*³ gebracht.

4. 1 *g* Maleïnsäure ½ Stunde in der Kälte mit SH_2 eingedampft, auf 5 *cm*³ gebracht.

	1	2	3	4
Fumarsäure braucht *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH....	6·4	5·5	0·3	0
Umwandlung in Procenten............	3·71	1·59	0·17	0

Bei den unter IV auf S. 152 beobachteten Bedingungen, unter welchen die Salze zerlegt wurden, ist Schwefelwasserstoff also so gut wie ohne Einfluss, ebenso in der Kälte, bei längerer Einwirkung in der Wärme bewirkt er aber deutlich Umwandlung.

Um über diese einigermassen Vorstellung zu erhalten, habe ich gleichzeitig mit dem in 2. beschriebenen Versuch unter ganz denselben Umständen den Schwefelwasserstoffstrom in 10 *cm*³ reines Wasser und zwei andere Kölbchen treten lassen, von denen jedes eine Lösung von 2 *g* Maleïnsäure enthielt.

Eines der letzteren wurde durch eine halbe Stunde mit dem Kohlensäureapparat verbunden, der Inhalt dann in eine Schale gespült und über Ätzkali ins Vacuum gestellt. Über Nacht war jede Schwefelwasserstoffreaction verschwunden. Die Lösung mit überschüssigem Kaliumbicarbonat und Salpeter vermischt, eingedampft und schliesslich im Silbertiegel verascht, gab eine kaum wahrnehmbare Schwefelsäurereaction.

Ein zweites Kölbchen mit Maleïnsäurelösung und das mit Wasser habe ich gleichmässig mit Wasser vermischt, den Inhalt in überschüssiges Bromwasser gebracht und die durch Oxydation des Schwefelwasserstoffes entstandene Schwefelsäure bestimmt.

Reines Wasser gab.............0·2737 *g* $BaSO_4$,
die Maleïnsäurelösung..........0·3868 *g* $BaSO_4$.

Die Maleïnsäurelösung absorbirt also zwar mehr von dem Gase als Wasser, die eventuell entstehende Verbindung ist aber so locker, dass sie schon beim Stehen im Vacuum zerfällt.

Bei anhaltendem Erhitzen tritt aber bestimmt eine energischere Einwirkung ein. Je 2 *g* Maleïnsäure wurden einmal in Alkohol, das anderemal in Wasser gelöst, im Einschmelzrohr bei —20° mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann 2 Stunden auf 100° erhitzt, nach dem Öffnen abermals unter Kühlung mit Eis und Kochsalz mit dem Gase gesättigt und wieder erhitzt.

Der Inhalt der Röhren ist im Vacuum theilweise abdestillirt, dann am Wasserbad auf ein kleines Volum gebracht worden.

Der Rest der alkoholischen Lösung schied zuerst ein wenig eines schwer löslichen Pulvers, anscheinend Fumarsäure ab und hinterliess dann eine sehr leicht lösliche Säure, auf welche die Eigenschaften der Thioäpfelsäure von Carius passen. Aus der wässerigen Flüssigkeit schossen dagegen ziemlich schwer lösliche Prismen einer schwefelhältigen Säure an, die keinesfalls die erwähnte Thiosäure sein kann. Über die Natur dieser Producte müssen weitere Untersuchungen Aufschluss bringen.

Ob die Bildung eines dieser Körper damit im Zusammenhange steht, dass bei länger fortgesetztem Einleiten in Maleïnsäure mehr Fumarsäure entsteht, ist desshalb auch nicht zu entscheiden.

Gleichzeitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd.

Schwefelwasserstoff ist auf Maleïnsäurelösung bei mittlerer Temperatur von geringer Einwirkung. Dasselbe gilt, wie schon erwähnt, aber noch nicht näher beschrieben worden ist, vom Schwefeldioxyd.

5 cm^3 25% Lösung $^1/_2$ Stunde in der Kälte, dann $1^1/_2$ Stunden bei Wasserbadtemperatur mit SO_2 behandelt, dann im Vacuum theilweise abdestillirt, eingedampft und mit Fumarwasser auf 5 cm^3 gebracht. Fumarsäure braucht 2·8 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH. Umwandlung 1·6%.

5 cm^3 wie oben $^1/_2$ Stunde in der Kälte behandelt, dann 14 Tage stehen gelassen, eingedampft, wie oben behandelt. Fumarsäure braucht 0·95 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH. Umwandlung 0·5%.

Wird aber Maleïnsäurelösung mit Schwefeldioxyd und mit Schwefelwasserstoff gesättigt und erwärmt, so wird reichlich Fumarsäure gebildet.

a) 1 *g* Säure in 100 cm^3 wässeriger schwefliger Säure gelöst, mit SH_2 behandelt, bis dessen Geruch vorwaltet, eingedampft, bis der Schwefel filtrirbar ist, fast zur Trockene eingedampft und mit Fumarwasser auf 10 cm^3 gebracht.

Fumarsäure brauchte 67·6 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH. Umwandlung 40·4%.

b) 2 *g* Maleïnsäure in 10 cm^3 Wasser mit SO_2, dann mit SH_2 gesättigt, dann wie oben behandelt.

Fumarsäure braucht 65·1 cm^3. Umwandlung 18·8%.

c) 10 *cm*³ Wasser mit SO_2, dann mit SH_2 gesättigt, eingedampft, filtrirt, dann erst mit 2 *g* Maleïnsäure vermischt, dreimal unter Erneuerung des Wassers eingedampft, dann auf 10 *cm*³ gebracht.

Fumarsäure braucht 19·2 *cm*³. Umwandlung 5·5⁰/₀.

Da Schwefeldioxyd sowohl wie Schwefelwasserstoff unter analogen Verhältnissen keine oder doch nur sehr geringe Wirkung haben, diese aber in hohem Grade eintritt, wenn beide gleichzeitig eingeleitet werden, so muss die Umwandlung der Maleïnsäure in dem chemischen Zusammenwirken beider Gase ihren Grund haben.

In 10 *cm*³ Wasser wurden, das eine Volum für sich, das andere nach dem Eintragen von 2 *g* Maleïnsäure mit SO_2 unter Kühlen mit Wasser gesättigt. Der Inhalt beider, nachdem sie gut verschlossen über Nacht gestanden waren, in Bromwasser eingetragen und mit $BaCl_2$ gefällt.

Reines Wasser gab ....3·7068 *g* $BaSO_4$,
Maleïnsäurelösung gab ....4·2555 *g* $BaSO_4$.

Maleïnsäure absorbirt also in wässeriger Lösung ebenso mehr SO_2 wie reines Wasser, als SH_2.

Mag man nun aber annehmen, dass das Plus an SO_2 oder SH_2 mit der Maleïnsäure eine lockere Verbindung eingeht und diese dann mit dem zweiten Gase in einer ganz unerklärten Weise reagire und bei dem einen oder dem anderen Verlaufe Fumarsäure entstehen soll, so lassen sich die quantitativ ermittelten Verhältnisse damit doch in keiner Weise erklären.

Aus den mitgetheilten Daten berechnen sich auf 1 Mol. Maleïnsäure d. s. 116 Theile 8·7 Theile SO_2 und aus den auf S. 155 veröffentlichten auf 116 Maleïnsäure 0·95 Theile SH_2, die chemisch gebunden sein könnten.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass wenn die Action von SH_2 auf ein lockeres Additionsproduct zwischen Maleïnsäure und SO_2 Fumarsäure liefern sollte, von letzterer unter den eingehaltenen Bedingungen nur 13⁰/₀ der Maleïnsäure entstehen könnte, im umgekehrten Falle bloss 2⁰/₀, während thatsächlich bei gleichzeitiger Einwirkung beider Gase 18⁰/₀ gebildet wurden. Man muss also auch hier ausschliessen, dass intermediäre Additionsproducte bei der Umwandlung eine Rolle spielen und wird die Ursache dieser geradeso wie in anderen Fällen in der Energieänderung zu suchen haben, die bei der Einwirkung von SO_2 und SH_2 in wässeriger Lösung vor sich geht.

Diese Ansicht wird durch den Umstand unterstützt, dass, wie ein Vergleich zwischen den Versuchen *a), b)* und *c)*, S. 156 und 157, lehrt, die Umwandlung umso bedeutender ist, je mehr der beiden Gase in Wirkung treten, und dass sie zurücktritt, wenn wie in *c)* die chemischen Processe schon grösstentheils abgelaufen waren, bevor die Maleïnsäure zukam.

Im Rahmen einer Untersuchung alle jene Reactionen anzugehen, von denen nach den gemachten Erfahrungen ein Einfluss auf die Umlagerung der Maleïnsäure zu erwarten steht, ist natürlich unausführbar.

Ich beschränke mich, einige chemische Umsetzungen anzuführen, denen ein Einfluss abgeht.

So verliefen resultatslos Versuche, die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure durch Erhitzen ihrer wässerigen Lösung mit Acetessigester, Essigester, dann Aldehyd und Paraaldehyd unter Zufügung einer Spur von Schwefelsäure ($^1/_{10}$ *cm*^{3} $^1/_{10}$ N) zu bewirken.

Dasselbe gilt von der Zerlegung des Essigsäureanhydrids durch Maleïnsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100°. Die quantitative Verfolgung zeigte, dass hiebei nicht die Spur Fumarsäure entsteht.

Dagegen ist ein Einfluss mancher Oxydationsprocesse wahrzunehmen. Mit Sicherheit gelang es jenen für die Oxydation des SO_2 durch Salpetersäure nachzuweisen. Eine 25% Lösung mit $^1/_3$ des Volums gew. NO_3H vermischt und dann mit SO_2 in der Kälte gesättigt, schied im Verlauf einiger Tage reichlich Fumarsäure ab, viel mehr als Salpetersäure derselben Concentration in derselben Zeit bei Abwesenheit von Schwefeldioxyd hätte bilden können. Ebenso war manchmal wahrzunehmen, dass Gemische von Maleïnsäure und Salpetersäure mehr Fumarsäure beim Erwärmen abschieden, wenn ihnen Alkohol oder Aldehyd zugefügt wurde, als ohne einen solchen Zusatz (siehe auch S. 141 über die Umwandlung durch Salpetersäure allein).

Schlussbemerkungen.

Die möglichst genaue Verfolgung der Umstände, unter welchen Maleïnsäure beim Erhitzen mit Wasser, durch die Einwirkung von Jodwasserstoff, und Salzsäure in Fumarsäure übergeht, in Ver-

bindung mit schon bekannten Verhältnissen, wie sie für die Wirkung von Bromwasserstoff und freiem Brom von Anderen festgestellt sind, zwingt zu dem Schlusse, dass additionelle Verbindungen bei der Umlagerung als Zwischenglieder nicht anzunehmen sind, ausser man wollte jenen im Entstehungszustande ganz andere Eigenschaften zuschreiben als solche, die sie sonst besitzen.

Schliesst man diese Annahme aus, so bleibt keine andere übrig, als die einer katalytischen Wirkung, welche die Processe, bei welchen die Maleïnsäure unter Aufnahme von Wasser, den Halogenwasserstoffsäuren, den Halogenen in gesättigte Verbindungen übergeht, auf die Maleïnsäure üben und sie zur Umlagerung, d. i. zum Übergang in die Fumarsäure zwingen. Unter diesem einheitlichen Gesichtspunkt lassen sich wohl die meisten der bisher bekannt gewesenen Übergangsreactionen zusammenfassen.

Nachdem weiter die Maleïnsäure nicht bloss durch Reactionen, bei denen sie theilweise andere Elemente, wie die des Wassers der Salzsäure etc. aufnimmt, sondern auch bei der Zerlegung ihrer Metallsalze durch Schwefelsäure und besonders durch Schwefelwasserstoff dieselbe Umlagerung in Fumarsäure erfährt und es sich gezeigt hat, dass bei allen diesen Reactionen definirbare Zwischenproducte wiederum ausgeschlossen bleiben, muss auch hier ein katalytischer Einfluss zugestanden werden. Dasselbe gilt auch für die Wirkung, welche die chemischen Processe üben, die beim Zusammentreten von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff ablaufen.

Wahrscheinlich wird die relative Menge von Fumarsäure, die gebildet wird, mit dem Mass des Umsatzes chemischer Energie in einem gewissen Verhältnisse stehen, vorläufig fehlen jedoch die Daten, um diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Warum chemische Processe, wie die erwähnten, eine katalytische Wirkung üben, anderen, wie der Aufnahme von Wasser durch anhydridartige Körper eine solche abgeht, ist kaum zu entscheiden.

Ist das hier Vorgeführte richtig, so gilt es zweifellos nicht für den speciellen Fall der Umlagerung von Maleïnsäure in Fumarsäure allein, sondern für eine grosse Zahl anderer Reactionen,

vor Allem für die Umlagerungen der Homologen in der Reihe der Maleïn- und Fumarsäure, vielleicht für manche der ungesättigten Säuren, deren leichte Verwandlung in andere neuestens durch v. Baeyer und Fittig festgestellt wurde, vielleicht auch für so manche andere Reaction, die aus stereochemischen Gründen wichtig geworden ist, wie die Umlagerung von Oximen und deren Estern.

Es wäre darum von grosser Wichtigkeit, wenn dem Auftreten parallel laufender Reactionen und der Stabilität eventueller additioneller Zwischenstufen bei anderer Gelegenheit Aufmerksamkeit geschenkt würde.

Wie mir vorkommt, lässt sich eines der bekanntesten Beispiele von Umlagerung, die des gelben Phosphors in rothen, durch verschiedene chemische Processe, wie bei der Darstellung von Alkyljodiden, bei der Einwirkung von Halogenen, weiter die Abscheidung von amorphem Schwefel aus Sulfiden gelegentlich deren Oxydation, am besten erklären, wenn man auch bei diesen annimmt, dass z. B. die chemische Umsetzung zwischen Phosphor, Jod und Alkohol die katalytische Ursache des Überganges in die allotrope Modification ist.

Auf dem Boden stereochemischer Anschauungen kann doch ein principieller Unterschied zwischen dem Übergang von Maleïnsäure in Fumarsäure und der Verwandlung eines Elementes in die allotrope Modification kaum gezogen werden.

Vielleicht ist auch die Vermuthung richtig, dass es auf den katalytischen Einfluss chemischer Processe zurückzuführen ist, wenn bei Substitutionsprocessen je nach Umständen verschiedene Isomere entstehen.

Die bisher vorgeführten Thatsachen sind nicht im Stande zu entscheiden, ob die Verschiedenheit zwischen der Maleïn- und der Fumarsäure structurchemisch oder stereochemisch ihren Grund hat, d. h. ob die le Bel-van t'Hoff'schen Formeln oder die von Anschütz verfochtenen Geltung haben, und der strenge Beweis wird überhaupt nicht leicht zu erbringen sein.

Auf dem Boden der Anschütz'schen Vorstellungen kann man mit Consequenz einen katalytischen Einfluss ablehnen und sich mit additionellen Zwischenverbindungen behelfen, die von vornherein sehr unbeständig sind, deren Abwesenheit zu constatiren also belanglos ist.

Gegen die Laktonformel von Anschütz spricht nun einmal die Thatsache, dass Maleïnsäure, wie ich fand, bei nicht allzu langem Erwärmen mit wässerigem oder alkoholischem Ätzkali so gut wie nicht verändert wird, also unter diesen Umständen die Laktonverbindung, die nach der Annahme von Anschütz durch Säuren leicht gelöst wird, intact bleibt, das anderemal das Verhalten der Ester der Maleïnsäure. Anschütz selber hat vor längerer Zeit gefunden, dass Maleïnsäuremethylester, mit Jod erhitzt, in Fumarsäureester übergeht.

Dasselbe habe ich für den *p*-Brombenzylester constatiren können, dessen Krystallisationsvermögen den Nachweis sehr erleichtert. Der bei 80—81° schmelzende Maleïnsäureester geht in den bei 114—115° schmelzenden Fumarsäureester nicht über, wenn er in festem Zustand oder mit Alkohol oder Eisessig bis 10 Stunden auf 150—160° erhitzt wird, wohl aber, wenn den Flüssigkeiten etwas Jod zugesetzt ist.

Dieselbe Umwandlung geht schon in der Kälte und sehr rasch (im Verlauf weniger Stunden) vor sich, wenn man den Ester mit einer Lösung von Chlorwasserstoffgas in einem Gemisch von Eisessig mit etwas Essigsäureanhydrid übergiesst. Diese Lösung verwandelt auch Maleïnsäure in Fumarsäure, was dafür spricht, dass Wasser zur Umwandlung nicht nöthig ist.

Die Verwandlung des Esters erfolgt in der Kälte durch ein Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salpetersäure nicht, ebensowenig wie die der Maleïnsäure, wohl aber beim Erhitzen auf 100°, und ersetzt man die Salpetersäure durch Schwefelsäure, so ist selbst bei 100° eine Veränderung nicht zu beobachten.

Die Verhältnisse liegen beim Ester geradeso wie bei der freien Säure, und diese zeigt bei Abschluss von Wasser den genannten drei Mineralsäuren gegenüber dasselbe Verhalten wie in wässeriger Lösung. Demnach müssen alle die Erscheinungen einheitlich erklärbar sein.

Man kann nun allerdings auf Grund der von Anschütz aufgestellten Theorien eine Erklärung finden, wie freie Maleïnsäure bei An- oder Abwesenheit von Wasser durch Säuren in Fumarsäure übergeführt wird, man kann den ganz analogen Übergang ihrer Ester aber nicht oder nur mit Zuhilfenahme

gewaltsamer Umlagerungen begreiflich machen, bei denen katalytische Einflüsse kaum zu umgehen sind. Die Nothwendigkeit, solche anzunehmen, ist für sich natürlich noch kein Grund, die sterische Formel der Maleïnsäure ausser Zweifel zu nehmen, sie benimmt aber in Verbindung mit anderen Bedenken der Laktonformel den hauptsächlichsten Vorzug, die Erscheinungen ausschliesslich structurchemisch erklären zu können.

Der Umstand, dass der Maleïnsäure-*p*-Brombenzylester durch Erhitzen nicht in den Fumarsäureester überzuführen ist, veranlasste das Verhalten verschiedener Salze der Maleïnsäure bei erhöhter Temperatur zu prüfen.

Es geschah dies derart, dass Proben der früher auf ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff untersuchten Salze erhitzt und in Röhrchen mit verdünnter Salpetersäure übergossen wurden. Nach 3stündigem Trocknen auf 130° lösten sich mit Ausnahme des Silbersalzes alle klar auf, nach weiterem 3stündigen Trocknen auf 155° schieden sie etwas Fumarsäure ab, doch in geringer Menge.

So zeigten:

					¹/₁₀ NaOH verbraucht
0·2427 *g* Kupfersalz	eine	Umwandlung	von	8·6%	(2·35 cm^3)
1·1652 *g* Bleisalz	„	„	„	5·1%	(3·55 cm^3)
0·3703 *g* Zinksalz	„	„	„	2·0%	(0·75 cm^3)

Die Umwandlung ist viel geringer, als sie unter denselben Umständen bei freier Maleïnsäure eintreten würde.

Jene Salze, die beim Trocknen durch tiefergehende Zersetzung stärker zersetzt waren, enthielten auch mehr Fumarsäure, eine Thatsache, die sich den früher erwähnten enge anschliesst und weiter dafür spricht, dass die Umlagerung auf den katalytischen Einfluss chemischer Reactionen zurückzuführen ist.

Zur Theorie der Doppelbindung

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Das Studium verschiedener Reactionen, bei welchen Maleïnsäure in Fumarsäure übergeführt wird, hat mich zu dem Schluss geführt, dass dieser Übergang unmittelbar, also ohne irgend ein Zwischenglied stattfindet und durch nebenher laufende chemische Processe katalytisch bewirkt wird.

Da aller Wahrscheinlichkeit nach die beiden Säuren structuridentisch sind, ihre Isomerie also nach der le Bel van t' Hoff'schen Theorie stereochemisch aufzufassen ist, frägt es sich, in welcher Weise eine unmittelbare Umlagerung auf Grund der räumlichen Vorstellungen erklärbar ist.

Derartige Betrachtungen haben viel Missliches, und ich würde sie ganz unterdrücken, wenn nicht bei denselben das Wesentliche der doppelten Bindung mit in Frage käme, für welche, wie mir vorkommt, eine entsprechende Erklärung nicht besteht.

Es ist wohl nicht nöthig auseinanderzusetzen, dass und warum die Atome irgend eines Moleküls nicht in starrer Verbindung stehen, sondern dass Wärmestösse und chemische Einflüsse sie in Schwingungen versetzen werden.

In einem Molekül, das, wie wir sagen, gesättigt ist, z. B. im Äthan, werden demnach die Kohlenstoffatome sich nähern und entfernen, ebenso werden die Wasserstoffatome ihre Entfernungen von den Kohlenstoffatomen ändern, man kann aber in den meisten Fällen von einer solchen Bewegung absehen, da sie die Con-

figuration wesentlich nicht beeinflusst.[1] Auch in den sogenannten ungesättigten Verbindungen wird eine analoge Art von Schwingungen anzunehmen sein, bei welcher, z. B. im Äthylen, die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome untereinander entfernt und genähert werden und welche auch wieder von keinem wesentlichen Einfluss auf die räumliche Anordnung sein wird.

Wenn nun, wie ich annehme, der Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure ohne ein chemisches Zwischenglied, also in einem substituirten Äthylen ein directes Umschlagen der sterischen maleïnoiden Form in die fumaroide möglich sein soll, so muss doch im ursprünglichen Molekül schon irgend ein Zustand vorhanden sein, der diese Veränderung ermöglicht. Man wird desshalb in dem Molekül ein Oscilliren um die Verbindungsaxe beider Kohlenstoffatome annehmen dürfen.

Um ohne Zeichnungen verständlich zu werden, füge ich Folgendes ein:

Man nehme zwei Kugeln, die an den Eckpunkten des eingeschriebenen Tetraeders Bohrungen haben, ich will sie Valenzpunkte nennen. Setzt man in jeder Kugel zwei Drähte ein, deren anderes Ende mit kleineren Kugeln von zwei Farben derart verbunden sind, dass jede Kohlenstoffkugel zwei verschiedenfärbige Kugeln besitzt und legt gleiche Farben auf dieselbe Seite, so hat man, wenn die Kohlenstoffkugeln so aneinander gerückt werden, dass die Valenzpunkte ohne Drähte sich symmetrisch gegenüberstehen, das übliche räumliche Modell der Maleïnsäureformel.

Mit Hilfe des Modells sieht man leicht, dass bei der supponirten Schwingung um die Verbindungslinie der Kohlenstoffatome die Valenzpunkte der beiden Kohlenstoffe, die früher direct gegenüberstanden, sich auswechseln müssen, wenn einmal die Schwingung über 90° hinausgegangen ist, da dann die Valenzpunkte des einen Kohlenstoffes in eine andere Anziehungsphäre gelangt sind. Diese Schwingungen werden die Folge von Anziehungs- und Abstossungskräften zwischen den Carboxylen und Wasserstoffatomen, beziehlich zwischen den Valenzen der doppelten

[1] Man könnte sich vielleicht vorstellen, dass bei Einwirkung von Halogenen gerade in besonders grossem Abstand vom Kohlenstoff befindliche Wasserstoffatome gegen Chlor ausgetauscht werden.

Bindung sein, in der Regel werden sie geringe Elongation haben, ein Umschlagen, der Übergang der maleïnoiden in die fumaroide Form wird also im Allgemeinen nicht leicht vor sich gehen können, er wird aber eintreten, wenn in Folge einer Art Resonanzwirkung Schwingungen, die durch nebenher laufende chemische Processe entstehen, die im Molekül stattfindenden, verstärken.

Da Maleïnsäureester und Maleïnate durch Temperaturerhöhung nicht oder doch schwierig in die Verbindungen der Fumarsäure übergeführt werden, kann man schliessen, dass Wärmestösse auf die besprochene Schwingungsart von geringem Einfluss sind.

Neben dieser einen intramolecularen Bewegung kann man in ungesättigten Verbindungen aber noch eine zweite Bewegungsart annehmen, die für die wichtigsten Merkmale der sogenannten doppelten Bindung die wesentlichere wäre.

Die Structurchemie gibt über das Wesen der doppelten Bindung, über den Unterschied zwischen dieser und der einfachen streng genommen keinen Aufschluss, auch nicht darüber, ob wirklich Doppelbindung oder einfache mit freien Affinitäten wahrscheinlicher sind. Gegen letztere sprechen die Thatsachen, dass Maleïnsäure und Fumarsäure bei additionellen Vorgängen, also dort, wo freie Affinitäten abgesättigt würden, häufig gleichzeitig in zwei verschiedene Verbindungen übergeht, so bei dem Übergang in Traubensäure und inactive Äpfelsäure.

Die Doppelbindung in der üblichen Vorstellung macht wieder andere Schwierigkeiten. Die zwei Bindungen können selbstverständlich nur gleich oder ungleich stark sein. Ist letzteres der Fall, dann ist die Entstehung von Traubensäure wieder unerklärlich, trifft das erstere zu, dann ist wieder schwer einzusehen, warum bei additionellen Processen in der Regel bloss eine Valenz gelöst wird, nicht aber gleichzeitig auch die andere.

Die angeführten, für die Doppelbindung am meisten eigenthümlichen Thatsachen sind also dann nur erklärlich, nimmt man zu dem anscheinend wunderlichen Ausweg Zuflucht, die beiden Valenzen der Doppelbindung sind gleich und doch wieder ungleich. Eine solche Annahme wird weniger unverständlich, wenn man eine zweite Art der Bewegung der Äthylenkohlenstoffe annimmt.

Haben chemische Einflüsse auf die Bewegung der Atome Einfluss und gibt man zu, dass im Äthan die Kohlenstoffatome in der Richtung, in der die eine Valenz sie verbindet, ihre Entfernungen ändern können, dann wird man eine principiell ganz analoge Bewegung auch der doppelten Bindung zugestehen müssen.

Diese besteht im Wesentlichen, wie wiederum das Modell leicht veranschaulicht, in einem Art Wälzen der Atome, in der Ebene, in welcher alle Valenzpunkte liegen, die der doppelten Bindung angehören. Bei diesem werden immer zwei Valenzpunkte abwechselnd genähert und entfernt, und bei extremer Bewegung hat man dann, räumlich genommen, abwechselnd auf der einen oder anderen Seite einfache Bindung, respective freie Valenzen.

Mit Ausnahme des jedenfalls seltensten Falles, in welchen beide Valenzen gleichwerthig wirken können und welcher durch die Ruhelage des Modells zum Ausdruck kommt, wird immer die eine Valenz fester binden wie die andere, desshalb wird bei additionellen Processen auch nur eine leicht zu lösen sein. In einer grossen Zahl von Molekülen, etwa der Maleïnsäure, wird jeder Phase links eine nach rechts entsprehen, und darum ist es erklärlich, dass bei Addition von zwei ungleichen Elementen oder Gruppen untereinander ungleiche Moleküle in gleicher Anzahl, dass also inactive Äpfelsäure etc. entstehen können. Am Modell ist leicht zu verfolgen, dass die beiden Arten von Bewegung sich bis zu einem gewissen Grade unterstützen, derart, dass die Valenzpunkte abwechselnd näher und weiter kommen.

Nachdem die Bewegungen nicht nur von äußeren Einflüssen, wie Wärmestössen, sondern auch von intramolekularen, [illegible]sehen, welche die Atome und Atomgruppen im Molekül [illegible]ander üben, abhängen werden, lässt sich auch dafür eine [illegible]ng finden, warum manche ungesättigte Verbindungen [illegible]ndere wieder sehr schwer addiren.

[illegible]seinandergesetzte ist, wie mir vorkommt, eine Art [illegible]nd Umschreibung der Theorie der Spannungen, [illegible]ausgesprochen hat, und vielleicht mechanisch [illegible]h.

Es lässt sich ohne weiteres auf ringförmige Gebilde mit einfacher Bindung übertragen: fügt man zwei oder mehr Vollretraëder, die auf den Mittelpunkten der Flächen die „Valenzpunkte“ tragen, mit je einer Kante aneinander, so erhält man die Modelle für das Äthylen, Trimethylen etc. und kann sich leicht vorstellen, dass im Äthylen die Elongation der zweiten Art von Schwingung naturgemäss weiter sein und darum leichter Gelegenheit vorliegen wird, Brom etc. anzulagern, als im Trimethylen und in anderen ringförmigen Gebilden.

Spruchreif ist das Vorgebrachte gewiss noch nicht, und darum unterlasse ich auch ein weiteres Eingehen, das in mehr als einer Richtung nahe läge, so über die Art der dreifachen Bindung der Kohlenstoffatome und die mehrfache Bindung polyvalenter Elemente überhaupt.

Vielleicht liegt aber ein kleiner Fortschritt darin, den Wechsel in der Valenz in einer Änderung der Bewegung der Atome zu suchen.

X. SITZUNG VOM 23. APRIL 1891.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Oxydation der Natriumalkoholate durch den Sauerstoff der Luft“, von Herrn Franz v. Hemmelmayr in Prag.
2. „Über eine geometrische Darstellung in der Theorie der linearen Formen“, von Herrn Emil Waelsch, Privatdocent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
3. „Vollständige Lösung des imaginären Problems“ von Herrn F. J. Popp, wirklichen Lehrer zu Deutsch-Giesshübl (Böhmen).
4. „Über Functionen, welche gewissen Functionalgleichungen genügen“, II., von Herrn Dr. W. Wirtinger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien.

Herr Dr. J. Puluj, Prof. an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag, übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Über periodisch veränderliche elektromotorische Kräfte, welche in einem Leiter mit Selbstinduction nur in einer Richtung wirken“.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. C. Claus überreicht eine Abhandlung von stud. phil. Rudolf Ritter v. Stummer-Traunfels, betitelt: „Vergleichende Untersuchungen über die Mundwerkzeuge der Thysanuren und Collembola“.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Wiener Universität von Herrn

G. Protits ausgeführte Arbeit, betitelt: „Vergleichend-anatomische Untersuchung über die Vegetationsorgane der Kerrieen, Spiraeen und Potentilleen".

Der Vorsitzende Herr Prof. J. Stefan überreicht eine Mittheilung: „Über Wheatstone's Bestimmung der Geschwindigkeit der Elektricität".

Derselbe überreicht ferner eine von Herrn Dr. Gustav Jäger verfasste Abhandlung: „Über das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen".

Herr Dr. Friedrich Bidschof, Assistent an der k. k. Universitätssternwarte zu Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Bestimmung der Bahn des Kometen 1890 II".



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. V. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XI. SITZUNG VOM 8. MAI 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1890) des Bandes 99, Abtheilung I, der Sitzungsberichte vor. Mit diesem Hefte schliesst der Druck des ganzen 99. Bandes aller drei Abtheilungen.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der oberösterreichischen Statthalterei vorgelegten graphischen Darstellungen über die Eisbewegung auf der Donau während des Winters 1890—91 in den Pegelstationen Aschach, Linz und Grein.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine Abhandlung von Prof. Dr. Ph. Knoll an der k. k. deutschen Universität in Prag: „Über helle und trübe, weisse und rothe quergestreifte Musculatur".

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Zur Theorie der Näherungsbrüche".

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet drei im I. Chem. Universitätslaboratorium in Wien von Dr. J. Herzig ausgeführte Arbeiten, und zwar:

1. „Zur Kenntniss des Euxanthons".
2. „Studien über Quercetin und seine Derivate. VI. Abhandlung: Die Moleculargrösse des Quercetin".
3. „Studien über Quercetin und seine Derivate. VII. Abhandlung: Fisetin".

Herr Prof. Dr. Veit Graber in Czernowitz übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Beiträge zur vergleichenden Embryologie der Insecten".

Herr Dr. J. Puluj, Professor an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag, übersendet eine Abhandlung: „Uber die Wirkungen gleichgerichteter sinusartiger elektromotorischer Kräfte in einem Leiter mit Selbstinduction".

Der Secretär legt ein von Prof. H. Hartl an der k. k. Staatsgewerbeschule in Reichenberg eingesendetes versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, welches die Aufschrift führt: „Beiträge zur Construction continuirlich zeigender Fernthermometer".

Der Secretär legt zwei von Seiner Excellenz dem Herrn Marine-Obercommandanten Freih. v. Sterneck mitgetheilte eingehende Berichte des Commandanten S. M. Schiffes „Kerka", k. und k. Linienschiffs-Lieutenants Constantin v. Görtz, vor, welche die neue Vermessung der Nordküste des Golfes von Patras und die dortigen Veränderungen des Meeresbodens betreffen.

Über die Oxydation der Natriumalkoholate durch den Sauerstoff der Luft

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1891.)

Schon Löwig[1] war es bekannt, dass Kaliumäthylat sich bei längerem Liegen an der Luft oxydirt. Als er ein solches längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetztes Kaliumäthylat mit Phosphorsäure destillirte, bekam er ein saures Destillat, in dem er Essigsäure nachweisen konnte. Auch alkoholische Kalilösung färbt sich an der Luft bald braun, unter Bildung von Aldehydharz und Essigsäure. Es schien desshalb einladend, die Wirkung des Sauerstoffes auf verschiedene Natriumalkoholate näher zu untersuchen und zu prüfen, ob es nicht etwa möglich wäre, den gesammten Alkohol in Säure zu verwandeln.

Ich will nun die Resultate einiger in dieser Richtung angestellter Versuche, sowie die daraus gezogenen Schlüsse mittheilen.

A. Allgemeines.

Die zu diesen Versuchen benöthigten Alkoholate wurden durch Lösen von Natrium in den betreffenden Alkoholen und Abdestilliren des überschüssigen Alkohols im Wasserstoffstrome hergestellt. Die so erhaltenen amorphen Körper wurden analysirt und zeigten sich der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}O.Na$ gemäss zusammengesetzt.

Hierauf wurden sie unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit fein gepulvert, in weite Glasröhren gefüllt und im

[1] Pogg. Ann., 42, 399.

Luftbade erhitzt, während gleichzeitig vollkommen trockene Luft darüber geleitet wurde.

Nachdem die Einwirkung mehrere Stunden gedauert hatte, wurde im Luftstrome erkalten gelassen und ein gewogener Theil des Röhreninhaltes mit verdünnter Schwefelsäure so lange destillirt, bis keine sauren Tropfen mehr übergingen. Im Destillate wurde durch Titration mit Kalilauge die Menge der gebildeten Säure bestimmt. Die Quantität der fast immer mit entstandenen Kohlensäure musste für sich festgestellt werden, und zwar geschah dies durch Lösen einer gewogenen Menge in Wasser und Fällung mit Bariumchlorid. Sowohl die organischen Säuren, als auch die Kohlensäure wurden auf Natrium umgerechnet und in Procenten des gesammten Natriumgehaltes des Oxydationsproductes ausgedrückt. Der letztere wurde in der Weise ermittelt, dass der Destillationsrückstand in einer Platinschale eingedampft und geglüht wurde. Aus dem so erhaltenen Natriumsulfat berechnet sich der Natriumgehalt auf einfache Art.

B. Specieller Theil.

1. Einwirkung von Sauerstoff auf Natriummethylat.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. beim Stehen im Exsiccator, wird das Natriummethylat verändert. Sein Aussehen bleibt zwar vollkommen gleich, destillirt man es aber mit Schwefelsäure, so liefert es ein saures Destillat. Viel merklicher ist dies bei höherer Temperatur. Erhitzt man es nämlich im Luftstrome, so gehen bemerkenswerthe Mengen von Methylalkohol weg und nach längerer Zeit hat man bei genügend hoher Temperatur kein Alkoholat, sondern ein Salzgemisch vor sich. Wie wir später sehen werden, entsteht hiebei Ameisensäure und Kohlensäure.

Verfolgt man die Reaction quantitativ, so wird man finden, dass die Bildung der Ameisensäure schliesslich eine Grenze erreicht, und zwar dann, wenn beiläufig 50% des gesammten Natriums in Form von Formiat vorhanden sind. Von diesem Punkte an wird bloss noch Kohlensäure gebildet.

Ich will nun einige dieser Versuche, von denen viele ausgeführt worden sind, kurz mittheilen:

a) Temperatur 100; Dauer der Einwirkung 6^h.

7·979 *g* wurden mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat brauchte 2·094 *g* Kaliumhydroxyd zur Neutralisation.

In 1·560 *g* Substanz fanden sich 0·069 *g* CO_2.

Der gesammte Natriumgehalt war 2·934 *g* Natrium.

b) Temperatur 130°; Dauer der Einwirkung 8^h.

Mit Schwefelsäure destillirt wurden 5·8724 *g*.

Das Destillat brauchte 3·0169 *g* KOH zur Neutralisation.

In 1·0648 *g* Substanz waren 0·1028 *g* CO_2.

In 5·8724 *g* waren 2·3062 *g* Natrium enthalten.

c) Temperatur 150°; Dauer der Einwirkung 8^h.

Mit Schwefelsäure destillirt wurden 5·635 *g*.

Das Destillat verbrauchte 2·7138 *g* KOH.

Gebildete Kohlensäure in 5·635 *g* Substanz 0·8346 *g*.

Natriumgehalt in derselben Menge 2·1652.

Zusammenstellung der gebildeten Säuremengen in Procenten des gesammten Natriums.

Temperatur	100°	130°	150°
Fettsäuren	29·30%	53·73	51·49
Kohlensäure	12·05	25·69	40·30
Summe..	41·35	79·42	91·79

Bei 150° ist also nahezu der gesammte Methylalkohol in Säure umgewandelt.

Um die Natur der entstandenen Säuren kennen zu lernen, wurde auf eine grössere Menge Methylat bei 150° Luft einwirken gelassen und das Einwirkungsproduct mit Schwefelsäure destillirt. Das saure Destillat zeigte stark reducirende Eigenschaften und gab auch sonst die Reactionen der Ameisensäure. Um die Gegenwart derselben mit Sicherheit festzustellen, wurde ein Theil der Flüssigkeit mit einem Überschuss an Bleioxyd eingedampft. Der Rückstand wurde mit kochendem Wasser ausgezogen, worauf

sich beim Erkalten schöne, grosse Prismen ausschieden, deren Lösung alkalisch reagirte und die, wie die Analyse ergab, basisch ameisensaures Blei waren.

Eine Bleibestimmung gab:

$$78 \cdot 38\% \ \mathrm{Pb},$$

während basisch ameisensaures Blei

$$78 \cdot 67\% \ \mathrm{Pb}$$

erfordert.

Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser gab die Bleibestimmung

$$78 \cdot 42\% \ \mathrm{Pb}.$$

Um Gewissheit zu haben, dass sich ausser Ameisensäure keine anderen Fettsäuren gebildet haben, wurde ein anderer Theil des Destillates mit Quecksilberoxyd am Rückflusskühler gekocht. Nachdem die Reduction des Quecksilberoxydes beendet war, wurde mit überschüssigem Natriumcarbonat eingedampft und der Rückstand mit Alkohol digerirt. Beim Verdunsten desselben blieb keine Spur eines festen Körpers zurück. Es entsteht demnach bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Natriummethylat bloss Ameisensäure und Kohlensäure.

Die Entstehung dieser Säuren lässt sich, wie ich glaube, auf folgende Weise erklären:

Bei der Einwirkung des Sauerstoffes addirt sich derselbe zum Methylat unter Bildung von ameisensaurem Natron und Wasser. Das gebildete Wasser zersetzt nun einen weiteren Theil des Methylates in Methylalkohol und Natriumhydroxyd, wovon der erstere entweicht, während das letztere auf neue Mengen Methylat unter Bildung von Kohlensäure einwirkt.

Für diese Erklärung spricht vor Allem die verhältnissmässig bedeutende Menge von Methylalkohol, welche aus dem alkoholfreien Methylat ausgetrieben wird, ferners aber auch der Umstand, dass es nicht einmal bei niedrigen Temperaturen, bei denen die Kohlensäurebildung minimal ist, möglich ist, selbst durch oftmalige Erneuerung der Oberfläche auch nur annähernd den grösseren Theil des Alkohols in Säure überzuführen. Auch scheint

es, dass die Kohlensäurebildung erst in höherer Temperatur durch das Natriumhydroxyd erfolgt.

Man könnte also die Einwirkung des Sauerstoffes auf das Methylat in folgenden drei Stadien vor sich gehend denken:

1. $CH_3O.Na+2O = CHO_2.Na+H_2O.$
2. $CH_3O.Na+H_2O = CH_4O+NaOH.$
3. $CH_3O.Na+NaOH+3O = Na_2CO_3+2H_2O.$

2. Einwirkung des Sauerstoffes auf das Äthylat.

Natriumäthylat färbt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft bald braun und gibt dann bei der Destillation mit Schwefelsäure ein saures Destillat, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines gelben Harzes. So fand ich, dass bei einem einige Wochen im Exsiccator gestandenen Äthylat bereits 14% des Natriums an Säure gebunden waren.

Lässt man den Sauerstoff auf frisch bereitetes Äthylat in höherer Temperatur einwirken, so färbt es sich anfangs dunkel, wird aber dann beim Steigen der Temperatur wieder lichter und schliesslich abermals weiss.

Auch die Menge des gebildeten Harzes nimmt in gleicher Weise ab, und hatte man gegen 200° erhitzt, so löst sich das Einwirkungsproduct in Wasser vollkommen klar und farblos auf.

Sonst zeigt das Äthylat beim Erhitzen im Luftstrome analoge Erscheinungen wie das Methylat; es geht Äthylalkohol weg, und die Mengenverhältnisse der gebildeten Säuren sind denen beim Methylat ähnlich.

Nur tritt hier zum erstenmale die Entstehung von Oxalsäure auf, wohl eine Folge der angewandten hohen Temperaturen.

Ich will wiederum einige Versuche kurz mittheilen:

a) Temperatur 100°; Dauer der Einwirkung 4^h.

6·4225 *g* mit Schwefelsäure destillirt.

Das Destillat verbrauchte 1·405 *g* Kaliumhydroxyd zur Neutralisation.

Der Natriumgehalt ergab sich zu 2·4122 *g*.

Kohlensäure war wenig gebildet und nicht näher bestimmt.

b) Temperatur 200°; Dauer der Einwirkung 4^h.

5·074 *g* mit Schwefelsäure destillirt.

Verbrauch an Kaliumhydroxyd zur Neutralisation des Destillates 1·9562 *g*.

Natriumgehalt 1·830 *g*.

c) Temperatur 210°; Dauer der Einwirkung 10^h.

4·9899 *g* mit Schwefelsäure destillirt.

Verbrauch an Kaliumhydroxyd zur Sättigung des Destillates 2·066 *g*.

Natriumgehalt 1·725 *g*.

Kohlensäuregehalt 0·6843 *g*.

Zusammenstellung der gebildeten Säuremengen in Procenten des gesammten Natriums.

Temperatur	100°	200°	210°
Fettsäuren	23·92%	43·90	49·20
Kohlensäure	wenig	30·60	41·48
Oxalsäure	keine	wenig	2·63
Summe..	23·92	74·50	93·31

Zur Feststellung der Natur der entstandenen Fettsäuren wurde eine grössere Menge Äthylates bei 210° der Einwirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt und hierauf mit Schwefelsäure destillirt. Nachdem die Anwesenheit der Ameisensäure im Destillate unzweideutig erwiesen worden, wurde dasselbe mit Silberoxyd eingedampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen und der Auszug erkalten gelassen. Nach dem Erkalten schieden sich schöne, weisse Krystalle aus, die das Silbersalz der Essigsäure vorstellten.

Eine Silberbestimmung gab:

64·46% Ag,

während essigsaures Silber

64·66% Ag

verlangt.

Propionsäure oder andere höhere Fettsäuren waren nicht nachweisbar.

Der Sauerstoff verwandelt demnach das Natriumäthylat in ein Gemenge von ameisensaurem, essigsaurem und kohlensaurem Natron. Die geringe Menge Oxalsäure, die beim Erhitzen über 200° sich bildet, kommt wohl nicht in Betracht, auch dürfte sie erst aus dem Natriumformiat entstanden sein.

Für das Äthylat lässt sich ebenfalls die beim Methylat gegebene Erklärung der Säurebildung anwenden, und zwar aus analogen Gründen wie früher.

Man kann sich vorstellen, dass der Sauerstoff sich zum Äthylat addirt und dasselbe theilweise in Acetat verwandelt. Das hiebei entstehende Wasser spaltet einen andern Theil des Äthylates in Alkohol und Natriumhydroxyd, welches letztere dann zur Bildung der Kohlensäure und Ameisensäure Veranlassung gibt, und zwar in der Weise, dass unter dem Einflusse des Ätznatrons das Äthylat sich in Carbonat und Formiat spaltet.

Es gilt dann das folgende Reactionsschema:

$$C_2H_5O.Na+2O = C_2H_3O_2.Na+H_2O$$
$$C_2H_5O.Na+H_2O = C_2H_6O+NaOH$$
$$C_2H_5O.Na+2NaOH+5O = Na_2CO_3+CHO_2Na+3H_2O.$$

Einwirkung des Sauerstoffes auf Natriumamylat.

Zur Darstellung des Amylates diente Gährungsamylalkohol, der durch Destillation gereinigt worden war. Auch das Amylat färbt sich an der Luft bald braun und gibt dann bei der Destillation mit Schwefelsäure ein saures Destillat.

Was die Harzbildung anbelangt, so gilt dasselbe wie beim Äthylat.

Folgende Versuche seien kurz hervorgehoben:

a) Temperatur 140°; Dauer der Einwirkung 7^h.

4·513 *g* mit Schwefelsäure destillirt, gaben ein Destillat, das 21 cm^3 Normalkalilauge verbrauchte.

Der gesammte Natriumgehalt wurde zu 1·333 *g* gefunden. Kohlensäure war nur wenig gebildet worden.

b) Temperatur 200°; Dauer der Einwirkung 6^h.

Das Destillat von 4·095 *g* verbrauchte zur Neutralisation 0·952 *g* Kaliumhydroxyd.

Kohlensäure und Oxalsäure 0·7472 *g*.

Der Natriumgehalt fand sich zu 1·179 *g*.

Zusammenstellung der gebildeten Säuren in Procenten des gesammten Natriums.

Temperatur	140°	200°
Fettsäuren	36·31%	33·15
Kohlensäure	wenig	66·22 (Kohlensäure und Oxalsäure)
Oxalsäure	Spuren	
Summe	36·31	99·37

Die Natur der entstandenen Fettsäuren wurde in folgender Weise ermittelt:

Vorerst wurde die auf dem wässerigen Destillate schwimmende ölförmige Säure mittelst des Scheidetrichters von der wässerigen Lösung getrennt und mit Silberoxyd eingedampft. Nach dem Umkrystallisiren des entstandenen Silbersalzes gab eine Silberbestimmung

51·52% Ag,

während valeriansaures Silber

51·67% Ag

erfordert.

Die wässerige Lösung wurde für sich untersucht. Nachdem in derselben Ameisensäure deutlich nachgewiesen worden, wurde auch sie mit Silberoxyd eingedampft. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser ausgezogen und krystallisiren gelassen; es schied sich bloss valeriansaures Silber ab, wie sich durch eine Analyse feststellen liess.

Das Natriumamylat gibt in Folge dessen bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff: Ameisensäure, Valeriansäure, Kohlensäure und kleine Mengen von Oxalsäure.

Die Entstehung dieser Säuren lässt sich wohl ebenso wie in den beiden früher erwähnten Fällen dadurch erklären, dass man annimmt, die Valeriansäure entstehe durch einen primären Process, während die Ameisensäure und Kohlensäure durch einen secundären Vorgang gebildet werden. Die Oxalsäure kann sowohl aus dem Amylat durch die Einwirkung des Ätznatrons, als auch aus dem Formiat entstanden sein.

Beim Amylat gehen ebenfalls bedeutende Mengen Amylalkohol weg, und zwar bei Temperaturen, die weit unter derjenigen liegen, bei der das Alkoholat im Wasserstoffstrome alkoholfrei gemacht wurde.

Die Zersetzung in Amylalkohol und Natriumhydroxyd durch als Nebenproduct entstandenes Wasser ist demnach sehr wahrscheinlich.

Jedenfalls ist die Wirkung des Atznatrons auf das Amylat nicht mehr so einfach und durchsichtig wie bei den niedereren Alkoholaten, deren Structur eine bedeutend einfachere ist.

Kurz zusammengefasst lässt sich die Einwirkung des Sauerstoffes auf die Natriumalkoholate in folgender Weise schildern:

Alle Alkoholate verlieren im Luftstrome noch Alkohol, selbst wenn der sogenannte Krystallalkohol vollständig ausgetrieben worden war. Durch die oxydirende Wirkung des Sauerstoffes wird vor Allem die dem Alkohol entsprechende Fettsäure gebildet, ferners aber auch noch Ameisensäure und Kohlensäure, eventuell geringe Mengen Oxalsäure.

Die Quantität der gebildeten Fettsäure übersteigt in keinem Falle bedeutend die Hälfte, wenn man auf das vorhandene Natrium bezieht.

Inwieweit die hier gefundenen Thatsachen für die Alkoholate der aromatischen Reihe gelten, will ich demnächst eingehender untersuchen.

XII. SITZUNG VOM 14. MAI 1891.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 10. Mai l. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn Professor Dr. Karl Wilhelm v. Naegeli an der königl. Universität in München.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Se. Excellenz der k. und k. Herr Feldmarschall-lieutenant und Obersthofmeister Seiner k. und k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzog Rainer setzt die kaiserliche Akademie in Kenntniss, dass Seine k. und k. Hoheit als Curator der Akademie die diesjährige feierliche Sitzung am 30. Mai mit einer Ansprache zu eröffnen geruhen werde.

Herr Prof. Friedrich Reinitzer an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag dankt für die ihm bewilligte Subvention zur Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Cholesterin.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Rollett in Graz übersendet eine Arbeit des Herrn Dr. Oscar Zoth, Assistenten am physiologischen Institute der Grazer Universität: „Über das durchsichtig erstarrte Blutserum- und Hühnereiweiss und über das Eiweiss der Nesthocker".

Ferner übersendet Herr Prof. Rollett eine Arbeit aus demselben Institute von Dr. Herm. Franz Müller, betitelt: „Beitrag zur Lehre vom Verhalten der Kern- zur Zellsubstanz bei der Mitose".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Entwickelungsgeschichte der Trichome im Corollenschlunde von *Pinguicula vulgaris* L.“.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz an der k. k. Universität in Krakau übersendet eine Abhandlung: „Über den apoplectischen Anfall“.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien übersendet eine Arbeit des Herrn Alfred Klauber: „Über die Eigenschaften des α-Metaxylylhydrazins und seine Einwirkung auf Acetessigester“.

Der Secretär legt zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Herrn Alfred J. Ritter v. Dutczynski in Wien. Dasselbe führt die Aufschrift: „Die Anwendung comprimirter Luft in der Therapie und deren Tragweite“.
2. Von Herrn Prof. Wilhelm Roux in Innsbruck einen Nachtrag zu seinem in der Sitzung am 16. April l. J. vorgelegten versiegelten Schreiben.

Das w. M. Hofrath Prof. C. Claus berichtet über die Resultate seiner Untersuchungen „Über den feineren Bau des Medianauges der Crustaceen“.

Das w. M. Hofrath Director J. Hann legt eine Abhandlung des Herrn Fritz Kerner v. Marilaun vor, betitelt: „Die Änderung der Bodentemperatur mit der Exposition“.

Das w. M. Prof. C. Toldt legt den I. Theil einer Arbeit: „Über die Anhangsgebilde des menschlichen Hodens und Nebenhodens“ vor.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung des c. M. Herrn Prof. F. Exner, betitelt: „Elektrochemische Untersuchungen, I. Mittheilung“.

Herr Prof. Lang übergibt ferner eine von Herrn A. Lampa unter der Leitung des Prof. F. Exner im physikalischen Cabinete der Wiener Universität ausgeführte Untersuchung: „Über die Absorption des Lichtes in trüben Medien“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Alfred Kraus: „Über Methylirung des Orcins“.

Herr Prof. Lieben überreicht ferner eine von Prof. St. v. Kostanecki aus Bern eingesandte Abhandlung: „Über das Gentisin“.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung: „Über Involutionen höheren Grades auf nichtrationalen Trägern“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Herrick C. L., The Journal of Comparative Neurology. A quarterly periodical devoted to the Comparative Study of the Nervous System. Cincinnati (Ohio), Vol. I, 1. (Plates I—VIII.) March 1891.

Zur Kenntniss des Euxanthons

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1891.)

Seit längerer Zeit mit dem Studium der Quercetingruppe[1] beschäftigt, glaubte ich aus den Angaben, die sich in der Literatur vorfinden, einen gewissen Parallelismus der Eigenschaften der Quercetinderivate mit den Reactionen der Körper der Euxanthongruppe herauslesen zu können. Da nun die Constitution des Euxanthons durch die Arbeiten von Baeyer[2] und ganz besonders durch die schönen Untersuchungen von Graebe[3] und seinen Mitarbeitern so ziemlich aufgeklärt ist, so war es sehr wünschenswerth, die Beziehungen dieser beiden Körperklassen zu einander genauer zu untersuchen. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich das Studium des Euxanthons unternommen und will ich die in dieser Richtung gemachten Beobachtungen hier mittheilen.

Von den in der Literatur erwähnten parallelen Eigenschaften ist ganz besonders der Umschlag der Farbe von gelb in weiss beim Acetyliren auffallend. Man könnte versucht sein, diese Eigenschaft als eine rein äusserliche zu betrachten, zumal man ja weiss, dass acetylirte Farbstoffe weniger gefärbt sind als die Farbstoffe selbst. Allein es handelt sich hier nicht um mehr oder weniger, sondern um einen vollständigen Umschlag in der Farbe. Wenn man die beiden Präparate vergleicht, kommt man zu der Überzeugung, dass die färbende Gruppe im Acetylproduct zu

---

[1] Monatshefte für Chemie, V, 72; VI, 863; IX, 537; IX, 548; X, 561.
[2] Ann. Chem. Pharm., CLV, 259.
[3] Berl. Ber., XVI, 864; XV, 1677; Ann. Chem. Pharm., CCLIV, 265.

existiren aufgehört hat. Überdies werde ich späterhin nachweisen, dass sich die beiden im Euxanthon angenommenen Hydroxyle in Bezug auf Farbe verschieden verhalten und dass man daher hier umsoweniger nur von einer Abschwächung der färbenden Eigenschaften durch das Acetyliren sprechen kann.

Was nun das Acetyleuxanthon betrifft, so kann ich die Angaben der früheren Forscher[1] bestätigen. Aus Eisessig erhielt ich dasselbe in rein weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 183—185° (uncor.). Die Analyse ergab die theoretisch verlangten Zahlen.

0·3089 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7423 *g* Kohlensäure und 0·1068 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_6O_2(O.C_2H_3O)_2$
C	65·53	65·38
H	3·83	3·84

Die von Liebermann[2] für das Quercetin angegebene Verseifungsmethode mittelst Schwefelsäure lässt sich auch hier anwenden und habe ich die von der Theorie geforderten Zahlen erhalten.

I. 2·7332 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 1·9995 *g* wiedergewonnenes bei 120° getrocknetes Euxanthon.

II. 2·8968 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 2·1101 *g* wiedergewonnenes bei 120° getrocknetes Euxanthon.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_{13}H_6O_2(O.C_2H_3O)_2$
	I.	II.	
$C_{13}H_8O_4$	73·15	72·84	73·07

Die bei der Verseifung wiedergewonnene Substanz war, wie die folgende Analyse zeigt, unverändertes Euxanthon.

0·2700 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·6765 *g* Kohlensäure und 0·0887 *g* Wasser.

---

[1] Wichelhaus und Salzmann, Berl. Ber., X, 1398. Graebe, Ann. Chem. Pharm., CCLIV, S. 265.

[2] Berl. Ber., XVII, 1680.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_8O_4$
C	68·14	68·4
H	3·65	3·5

Wie man sieht, verhalten sich beide Körper, Quercetin und Euxanthon, ganz analog. Beide liefern, obwohl gelb, ganz weisse Acetylproducte und sind in Schwefelsäure selbst bei der Wasserbadtemperatur ohne jede Zersetzung löslich. Es war nun von grossem Interesse, die Alkylirung des Euxanthons mit Rücksicht auf meine Erfahrungen beim Quercetin genauer zu studiren. Wenn ich die von Graebe und Ebrard[1] angegebenen Verhältnisse einhielt, und selbst wenn ich die doppelte oder dreifache Menge des theoretisch verlangten Kaliumhydroxyds und Jodäthyls angewendet habe, konnte ich immer nur ein

Monoäthyleuxanthon

erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in Form langer gelber Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt 144—145° besitzen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Productes ergab folgendes Resultat:

0·2396 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6110 *g* Kohlensäure und 0·1008 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_7O_3(OC_2H_5)$
C	70·33	70·33
H	4·67	4·69

Das Monoäthyleuxanthon verhält sich in gewisser Beziehung genau so wie die alkylirten Quercetine. Obwohl es gemäss seiner Constitution ein Hydroxyl enthalten müsste, ist dasselbe in Kali absolut unlöslich, so zwar, dass man dasselbe aus einer stark alkalischen Flüssigkeit mit Äther ausschütteln kann. Mit einer alkoholischen Kalilösung behandelt, liefert es allerdings eine unlösliche Kaliumverbindung, aber dieselbe ist labil und zersetzt

[1] L. c.

sich schon beim Verdünnen mit Wasser. Versucht man die Kalium-verbindung durch Filtration zu isoliren, so behält man nach dem Wegschaffen des überschüssigen Kalis durch Waschen mit Wasser auf dem Filter das reine Monoäthyleuxanthon. Schüttelt man die Kaliumverbindung mit etwas Wasser und Äther, so geht in den Äther die Gesammtmenge des Monoäthyleuxanthons hinein. Genau dieselbe Beobachtung habe ich seinerzeit beim Äthyl-quercetin beschrieben;[1] ja, ich habe sogar diese Eigenschaft als Mittel zur Reindarstellung desselben benützt.

Die Analogie im chemischen Verhalten zeigt sich auch noch beim Acetyliren. Das Monoäthyleuxanthon liefert, obwohl in Kali unlöslich, doch sehr leicht ein Acetylderivat, wobei der Umschlag der Farbe von gelb in weiss statthat.

Monoacetylmonoäthyleuxanthon.

Dasselbe wurde auf gewöhnliche Weise mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat dargestellt. Das Acetylproduct ist in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich und wurde daraus umkrystallisirt. Es fällt aus dieser Lösung in Form langer, weisser, glänzender Nadeln aus, welche den constanten Schmelz-punkt 180—182° besitzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

0·2492 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·6238 *g* Kohlensäure und 0·1064 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(O.C_2H_3O)$
C	68·27	68·45
H	4·74	4·69

Die Verseifung nach Liebermann mittelst Schwefelsäure ergab folgendes Resultat:

I. 1·2186 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 1·0468 *g* bei 100° getrockneten Äthyleuxanthons.

II. 1·8491 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 1·5906 *g* bei 100° getrockneten Äthyleuxanthons.

---

[1] Monatshefte für Chemie, V, 72.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)$
$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OH)$ ...	85·99	86·02	85·90

Die Äthoxylbestimmung nach Zeisel ergab folgendes Resultat:

0·3177 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2481 *g* Jodsilber.

In 100° Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)$
C_2H_5O	14·97	15·10

Löst man das Monoäthyleuxanthon in absolutem Alkohol und behandelt dasselbe wiederholt mit dem gleichen Gewicht Kali und der entsprechenden Menge Jodäthyl, so erhält man das bereits von Graebe und Ebrard[1] beschriebene

Diäthyleuxanthon.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen, glänzenden Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 124 bis 126° besitzen. Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·3104 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8183 *g* Kohlensäure und 0·1609 *g* Wasser.

II. 0·2736 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7214 *g* Kohlensäure und 0·1440 *g* Wasser.

III. 0·1975 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·3261 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)_2$
C	71·86	71·91	—	71·83
H	5·75	5·84	—	5·63
C_2H_5O	—	—	31·59	31·69

Sehr interessant und merkwürdig gestaltet sich die Einwirkung von alkoholischem Kali und concentrirter Schwefelsäure

[1] L. c.

auf das Diäthyleuxanthon. Durch diese beiden Reactionen erhält man nämlich aus dem Diäthyleuxanthon die beiden isomeren Monoäthyleuxanthone, von welchen eines oben beschrieben wurde. Diese beiden isomeren Verbindungen besitzen aber gerade in den bereits öfters hervorgehobenen Punkten — Farbe und Löslichkeit in Kali — so verschiedene Eigenschaften, dass man zur Annahme gezwungen wird, dass die beiden Hydroxyle im Euxanthon in Bezug auf ihre Natur und Function ganz verschieden sind. Das Hydroxyl in dem uns bereits bekannten Monoäthyleuxanthon verhält sich gegen Kali nicht wie eine phenolische, sondern wie eine alkoholische Hydroxylgruppe und ist ausserdem entschieden ein Bestandtheil der färbenden Atomgruppe im Euxanthon. Genau das Gegentheil ist bei dem isomeren Monoäthyleuxanthon der Fall. Dasselbe ist eine absolut weisse Substanz und löst sich schon in wässeriger verdünnter Kalilauge spielend leicht auf. Bevor ich aber weiter auf diese Verhältnisse eingehe, will ich die Darstellung dieser Körper aus Diäthyleuxanthon beschreiben.

Einwirkung von alkoholischem Kali.

Reines Diäthyleuxanthon vom Schmelzpunkt 124° wurde im zugeschmolzenen Rohre mit alkoholischem Kali vier Stunden auf 130—150° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Äthers zurückbleibende krystallinische Masse ist gelb und schmilzt bei 144—145°. Dieselbe wurde mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylirt und die acetylirte Verbindung zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen weissen Nadeln schmolzen bei 180—182°, und die Verseifung nach Liebermann mittelst Schwefelsäure lieferte folgendes Resultat:

1·4260 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·2208 *g* bei 100° getrockneter wiedergewonnener Substanz.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)$
$C_{13}H_7O_3(OC_2H_5)$....	85·61	85·90

Die wiedergewonnene Substanz schmolz bei 144°, so dass also zweifellos eine Rückbildung von Monoäthyleuxanthon aus Diäthyleuxanthon stattgefunden hat.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

Diäthyleuxanthon wurde mit der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure drei Stunden im Wasserbade erhitzt. Mit Wasser verdünnt scheidet sich eine weisse krystallinische Masse aus, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, in weissen Nadeln krystallisirt, die den constanten Schmelzpunkt 223—225° besitzen. Dieselben sind, wie bereits erwähnt, schon in verdünnter Kalilauge löslich. Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·2508 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6438 *g* Kohlensäure und 0·1087 *g* Wasser.

II. 0·2693 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2480 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_{13}H_7O_3(OC_2H_5)$
	I.	II.	
C	70·00	—	70·30
H	4·81	—	4·69
C_2H_5O	—	17·63	17·58

Wie aus der Analyse ersichtlich, liegt die Bildung eines isomeren Monoäthyleuxanthons vor, dessen genauere Untersuchung ich mir für die nächste Zeit noch vorbehalte.

Die Erklärung des Umstandes, dass Graebe und Ebrard so leicht das Diäthylderivat erhielten und gar kein Monoäthyleuxanthon beobachten konnten, bietet einige Schwierigkeiten, ist aber für die Sache selbst ganz irrelevant. Mir hat die Darstellung des Diäthyleuxanthons immer grosse Schwierigkeiten bereitet, und jedenfalls ist es nach meinen Erfahrungen nahezu unmöglich, ohne öfteres Wiederholen der Alkylirung vom Euxanthon zum Diäthylderivat zu gelangen. Ich halte es für das Wahrscheinlichste, dass die genannten Forscher durch das Umkrystallisiren aus Chloroform das Monoäthylproduct in die Mutterlaugen bekommen haben, während ich beim Umkrystallisiren aus Alkohol

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Alfred Kraus: „Über Methylirung des Orcins“.

Herr Prof. Lieben überreicht ferner eine von Prof. St. v. Kostanecki aus Bern eingesandte Abhandlung: „Über das Gentisin“.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung: „Über Involutionen höheren Grades auf nichtrationalen Trägern“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Herrick C. L., The Journal of Comparative Neurology. A quarterly periodical devoted to the Comparative Study of the Nervous System. Cincinnati (Ohio), Vol. I, 1. (Plates I—VIII.) March 1891.

Zur Kenntniss des Euxanthons

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1891.)

Seit längerer Zeit mit dem Studium der Quercetingruppe[1] beschäftigt, glaubte ich aus den Angaben, die sich in der Literatur vorfinden, einen gewissen Parallelismus der Eigenschaften der Quercetinderivate mit den Reactionen der Körper der Euxanthongruppe herauslesen zu können. Da nun die Constitution des Euxanthons durch die Arbeiten von Baeyer[2] und ganz besonders durch die schönen Untersuchungen von Graebe[3] und seinen Mitarbeitern so ziemlich aufgeklärt ist, so war es sehr wünschenswerth, die Beziehungen dieser beiden Körperklassen zu einander genauer zu untersuchen. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich das Studium des Euxanthons unternommen und will ich die in dieser Richtung gemachten Beobachtungen hier mittheilen.

Von den in der Literatur erwähnten parallelen Eigenschaften ist ganz besonders der Umschlag der Farbe von gelb in weiss beim Acetyliren auffallend. Man könnte versucht sein, diese Eigenschaft als eine rein äusserliche zu betrachten, zumal man ja weiss, dass acetylirte Farbstoffe weniger gefärbt sind als die Farbstoffe selbst. Allein es handelt sich hier nicht um mehr oder weniger, sondern um einen vollständigen Umschlag in der Farbe. Wenn man die beiden Präparate vergleicht, kommt man zu der Überzeugung, dass die färbende Gruppe im Acetylproduct zu

[1] Monatshefte für Chemie, V, 72; VI, 863; IX, 537; IX, 548; X, 561.

[2] Ann. Chem. Pharm., CLV, 259.

[3] Berl. Ber., XVI, 864; XV, 1677; Ann. Chem. Pharm., CCLIV, 265.

liefert. Dabei müsste natürlich bei der Spaltung des Euxanthons $CO\langle{C_6H_3OH \atop C_6H_3OH}\rangle O$ die Carbonylgruppe für sich abgespalten werden, was ja in der Kalischmelze häufig geschieht. Nun kann man sich ja den Vorgang so erklären, dass vorerst entweder Resorcylsäure und Hydrochinon oder Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin entstehen, und dass diese Carbonsäuren erst später in der Schmelze das Carboxyl abspalten. Diese Auffassung scheint sogar sehr plausibel und wahrscheinlich, und so hätten wir denn wieder eine Beziehung des Quercetins zum Euxanthon. Dabei will ich von der Kalischmelze des Quercetins ganz absehen, da ja Protocatechusäure und Phloroglucin die am häufigsten vorkommenden Reactionsproducte bei der Kalischmelze der Pflanzenstoffe sind. Allein ich habe aus Quercetin bei so gelinden Reactionen Protocatechusäure und Phloroglucin, respective deren Derivate erhalten, dass ich wohl ganz mit Recht diese beiden Reste als im Quercetin präformirt ansehen kann. In beiden Fällen sind also die beiden Constituenten einerseits eine Oxysäure, anderseits ein Phenol, ein Umstand, der wohl auf eine analoge Constitution beider Körper schliessen liesse.

Ich habe erwartet, das Euxanthon und dessen Alkylderivate in derselben Weise spalten zu können, wie das Quercetin. In dieser meiner Erwartung habe ich mich aber leider getäuscht gesehen, da das Euxanthon sich als sehr widerstandsfähig erwies. Es zersetzt sich in alkalischer Lösung weder in der Kälte noch in der Wärme. Selbst im Rohre mit der zehnfachen Menge Kaliumhydroxyds auf 150° erhitzt, bleibt es intact. Das Gleiche ist auch beim Äthyleuxanthon der Fall.

Es ist klar, dass man Körpern, die sich so verschieden verhalten, keine analoge Constitution zuschreiben kann. Anderseits möchte ich auch die bisher angeführten gleichen Reactionen keineswegs unterschätzt wissen. Geht man etwas tiefer auf die Sache ein, so sieht man, dass diese Differenz nicht so gross ist als sie im ersten Augenblick erscheint. Das gesammte Verhalten des Euxanthons lässt es, wie bereits oben erörtert, sicher erwarten, dass es sich bei niederer Temperatur mit Kali in eine Oxycarbonsäure und in ein Phenol zersetzen müsste. Wenn nun dies auch thatsächlich wegen der geringen Zersetzlichkeit nicht der Fall ist,

so ist es aber doch immerhin noch möglich, dass das Euxanthon nur einer sehr geringen Umformung bedarf, um die leichte Zersetzlichkeit zu erlangen. Mit anderen Worten, wenn es gelänge, ein Derivat des Euxanthons darzustellen oder in der Literatur ausfindig zu machen, welches sich mit Kali gerade so leicht zersetzen liesse, wie das Quercetin, so würde man in dieser Substanz sehr wahrscheinlich ein vollkommenes Analogon des Quercetins besitzen.

Eine Verbindung, die unsere Postulate erfüllt, ist glücklicherweise bereits bekannt. Es ist die Euxanthonsäure, welche v. Baeyer[1] aus dem Euxanthon dargestellt hat, und deren Verhältniss zum Euxanthon sich durch folgende Constitutionsformeln ausdrücken lässt:

$$CO\begin{cases} C_6H_3OH \\ C_6H_3OH \end{cases}O \qquad CO\begin{cases} C_6H_3(OH)_2 \\ C_6H_3(OH)_2 \end{cases}$$

Euxanthon Euxanthonsäure.

Von der Euxanthonsäure bemerkt v. Baeyer, dass sie dem Euxanthon sehr ähnlich ist, und es steht demgemäss zu erwarten, dass sie sich in allen angeführten Reactionen ähnlich verhalten wird. Anderseits gibt v. Baeyer selbst an, dass sich die Euxanthonsäure in kalischer Lösung an der Luft zersetzt, so dass hier auch diese Differenz in Wegfall käme.

Leider konnte ich mir bisher keine erhebliche Menge dieser Substanz verschaffen, da die Kalischmelze hier ziemlich schwierig ausführbar scheint. Sobald dies geschehen sein wird, gedenke ich die Zersetzung mit Kaliumhydroxyd bei relativ niederer Temperatur bei der Euxanthonsäure selbst und wenn möglich auch bei deren Alkylproducten genauer zu studiren.

---

[1] Ann. Chem. Pharm., CLV, S. 259.

Studien über Quercetin und seine Derivate

(VI. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1891.)

Die Moleculargrösse des Quercetins.

Durch eine sorgfältige Untersuchung der Alkyl- und Acetylalkylderivate des Quercetins habe ich seinerzeit[1] gezeigt, dass der einfachste Ausdruck für die Moleculargrösse des Quercetins 292 ist. Daraus hat sich als Consequenz ergeben, dass von allen für das Quercetin vorgeschlagenen Formeln nur die von Löwe, $C_{15}H_{12}O_7$, richtig sein kann, weil nur diese allein mit der experimentell ermittelten Moleculargrösse in Einklang gebracht werden kann. Die Frage nach der wirklichen Grösse des Quercetinmoleküls musste aber selbstverständlich offen bleiben und die Entscheidung darüber hing wesentlich von der Rolle ab, die man dem Sauerstoffatom zutheilte, welches sich im Quercetinmolekül wohl acetyliren, aber nicht alkyliren liess. In Übereinstimmung mit dem beim Chinon und seinen Derivaten bekannten Übergang in Hydrochinonderivate beim Acetyliren, nahm ich, ebenso wie beispielsweise Buchka beim Gallein, auch im Quercetin zwei Chinonsauerstoffe an, und demzufolge war es nothwendig, die Löwe'sche Formel zu verdoppeln. Das Molekül des Quercetins wäre dann 608, und es war sehr unwahr-

[1] Monatshefte für Chemie, IX, 537.

scheinlich durch eine der neueren Methoden zur Bestimmung der Moleculargrösse zu einem halbwegs brauchbaren Resultat zu gelangen. Aus diesem Grunde sind damals derartige experimentelle Bestimmungen unterblieben.

Diese Frage ist nun jetzt durch meine Erfahrungen beim Euxanthon in ein ganz anderes Stadium getreten. Es ist dadurch gezeigt worden, dass es durchaus nicht nothwendig ist, zur Erklärung dieses sonderbaren Verhaltens die Anwesenheit zweier Chinonsauerstoffe heranzuziehen. Eine Hydroxylgruppe verhält sich, wie wir gesehen haben, unter gewissen Verhältnissen bei der Alkylirung genau so, wie ich es seinerzeit beim Quercetin beschrieben habe. Berücksichtigt man fernerhin die sonstigen Analogien, die zwischen Quercetin und Euxanthon constatirt werden konnten, so kommt man zu dem Schlusse, dass in den Acetylalkylquercetinen höchst wahrscheinlich nur eine Acetoxylgruppe vorhanden sein wird, dass daher nach meinen Bestimmungen die Moleculargrösse des Quercetins 292 ist, und dass endlich consequenterweise die einfache, nicht verdoppelte Löwe'sche Formel die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Allerdings muss die alte Formel von Löwe etwas modificirt werden, da die analytischen Daten, sowie manche andere Reactionen mehr für $C_{15}H_{10}O_7$ als wie für $C_{15}H_{12}O_7$ sprechen.

Nun konnte man auch mit einiger Aussicht auf Erfolg daran denken, die Frage durch Moleculargewichtsbestimmungen lösen zu können, und ich bin Herrn Prof. Ostwald sehr dankbar, der zwei Bestimmungen nach Beckmann in seinem Laboratorium ausführen liess.

Herr stud. R. Bach, der die Versuche unternahm, theilt mir hierüber Folgendes mit:

„Quercetin.

Lösungsmittel	Alkohol
Menge des Lösungsmittels	35·50 *g*
Angewandte Substanz	0·5606 *g*
Siedepunktserhöhung	0·07°
m. gefunden	258
m. berechnet	302.

Acetyläthylquercetin.

Lösungsmittel	Äthylacetat
Menge des Auflösungsmittels	39·68 *g*
Angewandte Substanz	1·1587 *g*
Siedepunktserhöhung	0·190°
m. gefunden	402.

Hierauf stieg das Thermometer plötzlich, da der Barometerstand sich änderte. Nachdem das Thermometer wieder constant geworden war, erhielt ich auf Zusatz von 0·5757 *g* eine weitere Siedepunktserhöhung von 0·085°. Hieraus berechnet sich das Moleculargewicht zu 450. Die gesammte Erhöhung von 0·275°, hervorgerufen durch 1·7344 *g* Substanz, ergibt ein Moleculargewicht von 416, berechnet 456."

Durch diese Bestimmungen ist die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der Löwe'schen Formel um ein Bedeutendes erhöht worden. Trotzdem werde ich nicht ermangeln, dieselbe durch weitere Versuche nach anderen Methoden fester zu begründen.

Die folgende Zusammenstellung soll zeigen, in wie weit die bisher mit Sicherheit ermittelten analytischen Daten mit den für die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ geforderten übereinstimmen.

	Berechnet		Gefunden im Mittel	
1. Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$	C	59·60	59·64[1]	
	H	3·31	3·39	
2. Acetylquercetin $C_{15}H_5O_2(OC_2H_3O)_5$	C	58·59	59·58[2]	
	H	3·90	3·75	
	Verseifung	58·98	58·73[3]	
3. Methylquercetin $C_{15}H_5O_2(OCH_3)_5$	C	63·68	63·72[2]	63·41[5]
	H	5·03	4·93	5·12
4. Acetylmethylquercetin $C_{15}H_5O_2(OCH_3)_4(OC_2H_3O)$	C	62·81	62·68[2]	62·71[5]
	H	5·02	4·90	4·98
	Verseifung	89·44	89·20[4]	

[1] Herzig, Monatshefte für Chemie VI, S. 863.

[2] Ebenda V, S. 72.

[3] Liebermann, Ber. Berichte XVII, S. 1680.

[4] Herzig, Monatshefte für Chemie X, S. 567.

[5] Ebenda IX, S. 548. Aus Rhamnetin.

	Berechnet	Gefunden im Mittel
5. Äthylquercetin $C_{15}H_6O_3(OC_2H_5)_4$	C........66·66	66·41[1]
	H........ 6·28	6·23
6. Acetyläthylquercetin $C_{15}H_5O_2(OC_2H_5)_4(OC_2H_3O)$	C........65·79	65·60[1]
	H........ 6·14	6·14
	Verseifung 90·78	90·65

Beim Bromderivat des Quercetins ergeben sich grössere Differenzen als zulässig sind. Die Maximaldifferenz ist 1·2% im Bromgehalt. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass dieser Körper und das Acetylderivat desselben sehr schwer rein darzustellen sind, so zwar, dass es weder Liebermann noch mir gelungen ist, bei den verschiedenen Darstellungen genügend constante Zahlen zu bekommen. Bei einem erneuerten Studium dieser Derivate wird übrigens auch diese Differenz sich möglicherweise beheben lassen.

Ich habe seinerzeit nachgewiesen, dass der Farbstoff der Gelbbeeren, Rhamnetin, ein Methylderivat des Quercetins ist, und zwar hielt ich es, gemäss meiner damaligen Anschauung über die Moleculargrösse des Quercetins für Dimethylquercetin. Nimmt man die Formel des Quercetins mit $C_{15}H_{10}O_7$ als wahrscheinlich an, so ist das Rhamnetin ein Monomethylquercetin und die bereits publicirten Analysen stimmen mit dieser Annahme so ziemlich überein.

	Berechnet	Gefunden im Mittel
Rhamnetin $C_{15}H_9O_6(OCH_3)$	C ....60·39	59·92[2]
	H .... 3·79	3·94
	OCH_3 .... 6·40	6·47
Acetylrhamnetin $C_{15}H_5O_2(OCH_3)(OC_2H_3O)_4$	C........59·50	59·00[2]
	H........ 4·13	4·14
	OCH_3 .... 9·81	9·84
	Verseifung 65·29	65·03

[1] Herzig, Monatshefte für Chemie, V, S. 72.
[2] Ebenda, X, S. 548.

Was die Formel des Quercitrins betrifft, so entsteht die Frage, ob die Rhamnose darin in der Form $C_6H_{12}O_5$ oder in der ihres Hydrats $C_6H_{14}O_6$ vorhanden ist.

Die Entscheidung ist auf Grund der bisherigen Daten nicht möglich, da die Zahlen gerade in der Mitte liegen zwischen den theoretisch für diese beiden Möglichkeiten geforderten. Durch ein erneuertes Studium des Quercitrins wird es sich aber wohl ermitteln lassen, da die von der Theorie verlangten Zahlen doch immerhin bis zu $1\cdot5\%$ von einander differiren.

Hiemit glaube ich, die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ für das Quercetin ziemlich wahrscheinlich gemacht zu haben, obwohl ich noch einzelner kleiner Lücken in der Beweisführung mir wohl bewusst bin. Ich werde bestrebt sein, dieselben zu ergänzen und, wenn möglich, noch weitere Beweise dafür zu erbringen. Einen solchen Beweis möchte ich vorgreifend schon hier erwähnen. Es war bekannt, dass der Farbstoff des Fisetholzes, Fisetin, in naher Beziehung zum Quercetin steht, und J. Schmid[1] hat gefunden, dass das Fisetin sich vom Quercetin durch einen Mindergehalt der Gruppe CO_2 unterscheidet. Er ging dabei beim Quercetin von der alten Liebermann'schen Formel $C_{24}H_{16}O_{11}$ aus und bemerkt ausdrücklich, dass die Reactionen des Fisetins mit der Formel durchaus nicht stimmen, und dass dieselben vielmehr dahin deuten, dass das Quercetin ein Dioxyfisetin sei. Nimmt man nun die Formel des Quercetins mit $C_{15}H_{10}O_7$ als richtig an, so verschwindet diese Differenz zwischen Analysenzahlen und Reactionen beim Fisetin vollkommen. In meiner nächsten Abhandlung werde ich zeigen, dass sowohl die Zahlen von Schmid, als die von mir gefundenen ganz gut auf die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ für das Fisetin stimmen, und dass damit auch die Reactionen des Fisetin vollkommen in Einklang zu bringen sind, so dass also in der That das Quercetin ein Monoxyfisetin wäre. Dieser Umstand scheint mir aber anderseits ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ für das Quercetin zu sein.

---

[1] Berl. Berichte, XIX, S. 1742.

Studien über Quercetin und seine Derivate

(VII. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1891.)

Fisetin.

Kurze Zeit nach Publication meiner ersten Abhandlungen über das Quercetin hat Schmid[1] die Untersuchung des Fisetins unternommen und gezeigt, dass die Analysen auf die Formel $C_{23}H_{16}O_9$ stimmen und dass das Fisetin auf diese Formel sechs nachweisbare Hydroxyle besitzt. Mit der alten Liebermann'schen Formel für das Quercetin $C_{24}H_{16}O_{11}$ verglichen, weist die Formel für das Fisetin einen Mindergehalt von CO_2 auf, während die Reactionen dahin zu deuten sind, dass das Quercetin ein Dioxyfisetin sei. Aber nicht allein diese sich widersprechenden Thatsachen haben mich bewogen, das Fisetin in den Kreis meiner Untersuchungen aufzunehmen, sondern auch ganz besonders die merkwürdige Erscheinung, dass im Fisetin nach Schmid alle Hydroxyle ebenso leicht durch Acetylirung, als wie durch die Alkylirung nachweisbar sein sollten. Die Acetylverbindung beschreibt er als weisse Substanz, während die Alkylderivate gelb sein sollen. Und doch sollen diese gelben Alkylderivate keine weissen Acetylalkylderivate liefern können.

Wenn man an der nahen Beziehung des Fisetins zum Quercetin festhielt, so standen alle diese Beobachtungen in directem Widerspruch mit meinen damaligen Erfahrungen über das Quer-

[1] Berl. Ber., XIX, 1734.

cetin. Es ist daher sehr begreiflich, dass ich sofort zu meiner Information das Studium des Fisetins begonnen habe. Nachdem nun jetzt einerseits alle Widersprüche gelöst sind und anderseits weder von Schmid selbst, noch überhaupt aus dem Lunge'schen Laboratorium über diesen Gegenstand seither eine Publication erschien, nehme ich keinen Anstand, die Resultate meiner Untersuchung hiemit der Öffentlichkeit zu übergeben.

Was die Darstellung des Fisetins betrifft, so habe ich dasselbe Ausgangsmaterial benützt wie Schmid und habe seiner Beschreibung der Darstellungsmethode nur hinzuzufügen, dass im Bleiniederschlag noch immer Fisetin zurückbleibt, welches durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff wieder gewonnen werden kann. Dabei kann man entweder den Bleiniederschlag in Alkohol suspendiren und das Gas einleiten oder den Niederschlag unter Wasser zersetzen und nach dem Abfiltriren das Schwefelblei mit Alkohol extrahiren. Selbstverständlich ist das so gewonnene Fisetin nicht so rein, wie das aus dem Filtrat erhaltene. Es genügt aber ein zwei- bis dreimaliges Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser, um ein hellgelbes, aschenfreies Präparat von genügender Reinheit zu bekommen.

Acetylfisetin.

Dasselbe wurde auf gewöhnliche Weise durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Fisetin erhalten. Es wurde, da es in Alkohol gar zu schwer löslich ist, theils aus Essigäther, theils aus Eisessig umkrystallisirt. In beiden Fällen erhielt ich die Substanz in Form weisser glänzender Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 196—199° (Sch. 200—201°). Die Analysen dieser Substanz ergaben folgende Daten:

1. 0·[illegible] g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6831 g Kohlensäure und 0·1121 g Wasser.

2. 0·[illegible] g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·[illegible] g Kohlensäure und 0·[illegible] g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Mittel Schmid	$C_{15}H_6O_2(OC_2H_3O)_4$
C	[illegible]	[illegible]	[illegible]	60·79
H	4·[illegible]	4·[illegible]	4·[illegible]	3·96

Die Verseifung dieses Acetylderivates wurde nach der bewährten Methode von Liebermann unternommen. Sie ergab folgendes Resultat:

3. 5740 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 2·2420 *g* bei 120° getrockneten wiedergewonnenen Fisetins.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel Schmid	$C_{15}H_6O_2(OC_2H_3O)_4$
$C_{15}H_{10}O_6$....	62·72	62·76	62·99

Das auf diese Weise regenerirte Fisetin habe ich wieder analysirt und erhielt dabei folgende Zahlen:

I. 0·2931 *g* Substanz gaben 0·6720 *g* Kohlensäure und 0·0960 *g* Wasser.
II. 0·2757 *g* „ „ 0·6347 *g* „ „ 0·0892 *g* „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Mittel Schmid	$C_{15}H_{10}O_6$
	I.	II.		
C	62·53	62·78	63·36	62·93
H	3·64	3·59	3·67	3·49

Wie man sieht, stimmen die gefundenen Zahlen ganz gut auf die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ für das Fisetin. Da nun anderseits im Acetylquercetin fünf Acetoxylgruppen vorhanden sind, während die mitgetheilten Analysen deren nur vier im Acetylfisetin nachweisen lassen, so stehen bei diesen Verbindungen die Thatsachen mit der Auffassung des Quercetins als Oxyfisetin vollkommen im Einklang.

Methylfisetin.

Interessant gestaltete sich die Untersuchung der Alkylderivate des Fisetins. Schmid's Analysen wiesen darauf hin, dass genau so viele Hydroxylgruppen alkylirt sind, als durch das Acetyliren nachgewiesen werden konnten, was bis zu einem gewissen Grade meinen Beobachtungen beim Quercetin widerstritt. Ich ging an die Untersuchung dieser Verbindungen mit der vorgefassten Meinung, dass hier von Seiten Schmid's ein Versuchsfehler vorliegt. Sind die Substanzen, wie beschrieben, gelb, dann müssten sie noch weisse Acetylalkylderivate liefern und könnten daher unmöglich genau so viele Alkylgruppen

enthalten, als im Acetylfisetin Acetylgruppen nachweisbar sind. Sollten aber die Analysen von Schmid ganz richtig sein, so müssten die Substanzen jedenfalls weiss erscheinen. Dabei ging ich von der Voraussetzung aus, dass die von mir damals in der Quercetingruppe angenommenen Chinonsauerstoffe sich beim Fisetin beim Alkyliren genau so aufrollen wie beim Acetyliren. Meine Versuche haben gezeigt, dass die Analysen von Schmid ganz richtig sind, dass man aber beim wiederholten Umkrystallisiren die Alkylderivate des Fisetins absolut weiss ohne jeden Stich ins Gelbe erhalten kann. Allerdings ist die Schwierigkeit, die Substanzen weiss zu erhalten, so gross, dass man diesen Umstand, wenn man nicht direct darauf ausgeht, sehr leicht übersehen kann.

Im Zusammenhang mit meinen Erfahrungen beim Euxanthon und Quercetin erklärt sich dieses merkwürdige Verhalten ohne jede Schwierigkeit. Von diesem Gesichtspunkte aus ist in Bezug auf diese Reactionen zwischen den drei Körpern gar kein principieller, sondern nur ein gradueller Unterschied vorhanden. Sie lassen sich in eine Gruppe formiren, deren äusserste Glieder Quercetin, respective Fisetin sind, während das Euxanthon eine Mittelstellung einnimmt. Gemeinsam besitzen sie die Eigenschaft, im vollkommen acetylirten oder alkylirten Zustand keine Farbstoffe zu bilden. Diese gemeinsame Eigenschaft wird bedingt durch ein Hydroxyl, welches entweder sich in einer bestimmten Stellung befindet oder in irgend einer Weise einer Umlagerung fähig ist. Während nun beim Quercetin die weissen vollkommen alkylirten Abkömmlinge so zersetzlich sind, dass ich sie bisher nicht erhalten konnte, sind sie umgekehrt beim Fisetin so stabil, dass man auf gewöhnliche Weise nur diese und nicht die gelben in Kali unlöslichen Alkylderivate erhalten kann. Beim Euxanthon liegen die Verhältnisse so, dass man beide Arten von Verbindungen darstellen kann. Es ist nicht ausgeschlossen, ja ich halte es sogar für wahrscheinlich, dass es mir in Zukunft gelingen wird, die noch vorhandenen Lücken in dieser Reihe auszufüllen.

Was nun die Darstellung und Eigenschaften des Methylfisetins betrifft, so habe ich den Angaben von Schmid nur hinzuzufügen, dass dasselbe in langen weissen glänzenden Nadeln krystallisirt, welche den constanten Schmelzpunkt 151—153°

(Schm. 152—153) besitzen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·3260 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7939 *g* Kohlensäure und 0·1634 *g* Wasser.
II. 0·2817 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6880 *g* Kohlensäure und 0·1378 *g* Wasser.
III. 0·2490 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·6891 *g* Jodsilber.
IV. 0·2122 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5780 *g* Jodsilber.
V. 0·2132 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5816 *g* Jodsilber.

	Gefunden					Mittel Schmid	$C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$
	I.	II.	III.	IV.	V.		
C.....	66·41	66·60	—	—	—	66·82	66·66
H.....	5·57	5·43	—	—	—	5·39	5·26
CH_3O .	—	—	36·50	35·98	35·98	—	36·28

Äthylfisetin.

In Bezug auf Darstellung und Eigenschaften gilt dasselbe wie beim Methylderivat. Krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 106—108° (Sch. 106 bis 107). Die Analyse lieferte folgende Daten:

I. 0·3369 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8582 *g* Kohlensäure und 0·1960 *g* Wasser.
II. 0·2663 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6747 *g* Kohlensäure und 0·1556 *g* Wasser.
III. 0·2283 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5310 *g* Jodsilber.
IV. 0·2755 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·6465 *g* Jodsilber.

	Gefunden				Mittel Schmid	$C_{15}H_6O_2(OC_2H_5)_4$
	I.	II.	III.	IV.		
C......	69·45	69·47	—	—	69·48	69·35
H......	6·46	6·49	—	—	6·67	6·54
C_2H_5O..	—	—	44·50	44·93	—	45·22

Man sieht aus diesen Analysen, dass die von Schmid und mir gefundenen Zahlen auch bei diesen Fisetinderivaten mit der Theorie im vollkommenen Einklang stehen.

Bemerken will ich noch, dass in der That diese weissen Verbindungen, wie schon Schmid hervorhebt, mit Essigsäureanhydrid nicht mehr reagiren, und dass sie daher entschieden keine freie Hydroxylgruppe enthalten können.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass ich aus dem Äthylproduct zur grösseren Vorsicht mittelst Jodwasserstoffsäure Fisetin regenerirt habe, so dass die Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass diese Substanzen nicht mehr Derivate des unzersetzten Fisetins sind.

Oxydation mittelst Luft in alkalischer Lösung.

Das Fisetin oxydirt sich an der Luft in alkalischer Lösung so leicht wie das Quercetin. Letzteres liefert bekanntlich[1] bei dieser Gelegenheit Protocatechusäure und Phloroglucin. Wenn nun das Verhältniss beider Substanzen thatsächlich dahin zu formuliren wäre, dass Quercetin ein Oxyfisetin ist, so muss man beim Fisetin ein um eine Hydroxylgruppe ärmeres Zersetzungsproduct erwarten (Salicylsäure, Paraoxybenzoesäure oder Resorcin). Wäre dies nicht der Fall, so müsste man annehmen, dass im Quercetin eine hydroxylhaltige Seitenkette existirt, die bei der Luftoxydation weg oxydirt wird. Ich habe mich davon überzeugt, dass dies nicht der Fall ist und dass man in der That Protocatechusäure und Resorcin erhält. Fisetin wurde in Kali gelöst und in einer grösseren Schale unter öfterem Umrühren der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Nach 24 Stunden ist die Reaction beendet, insofern als sich beim Ansäuern nichts mehr ausscheidet. Die kalische Lösung wurde dann schwach mit Essigsäure angesäuert und mit Bleizucker gefällt. Aus dem Bleiniederschlag konnte eine Substanz erhalten werden, welche alle Reactionen der Protecatechusäure lieferte und den Schmelzpunkt 194—196° besass. Das Filtrat wurde zur Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelblei abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt eine krystallinische Substanz, welche durch mehrmalige Destillation gereinigt wurde und in reinem Zustande den Schmelzpunkt 106—108° besass. Auch erhielt ich die Eisen- und die für das Resorcin so charakteristische Fluoresceïnreaction.

[1] Monatshefte für Chemie, VI, 863.

Für die Thatsache, dass Schmid in der Kalischmelze Protocatechusäure und Phloroglucin („verhältnissmässig wenig") erhielt, gibt es zwei mögliche Erklärungen. Entweder es liefert Resorcin auch in der Kalischmelze etwas Phloroglucin, worüber ich in der Literatur keine Angabe gefunden habe,[1] oder Schmid hat die Kalischmelze mit nicht ganz reinem Fisetin unternommen, so dass das Phloroglucin auf Rechnung der Verunreinigungen zu setzen wäre.

Da nun aber umgekehrt die Bildung von Resorcin aus Phloroglucin bei dieser Reaction höchst unwahrscheinlich ist und ich ausserdem auch bei den ganz reinen, weissen Alkylderivaten Resorcin erhielt, so ist wohl in meinem Falle ein Irrthum so ziemlich ausgeschlossen. Diese Reaction ist daher als ein weiterer Beweis für die Auffassung des Quercetins als Oxyfisetin zu betrachten. Dass Schmid kein Resorcin gefunden hat, erklärt sich einfach aus dem Umstand, dass er es, wie es scheint, gar nicht erwartet und daher die Mutterlauge vom Phloroglucin ganz vernachlässigt hat.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methylfisetin.

Mit Rücksicht auf meine diesbezüglichen Versuche bei den Alkylquercetinen war es geboten, diese Reaction auch auf die Alkylfisetine anzuwenden, zumal das entsprechende Resorcinderivat möglicherweise hätte krystallisirt sein können. Als ich das Äthylfisetin mit alkoholischem Kali im Rohr auf 150—160° erhitzte, zeigte es sich, dass auch hier Diäthylprotocatechusäure entsteht neben einem Phenol, welches nicht krystallisirt und von dem nur constatirt werden konnte, dass es die Spanreaction des Phloroglucins nicht liefert. Die entsprechende Reaction lieferte beim Quercetin ebenfalls Diäthylprotocatechusäure, aber daneben ein Phenol, welches sich als ein Derivat des Phloroglucins erkennen liess.

Die Zersetzung der Alkylfisetine durch alkoholisches Kali geht aber schon am Rückflusskühler ganz glatt und quantitativ

[1] Ich habe mich inzwischen durch einen Versuch, den Herr stud. Mayer im hiesigen Laboratorium unternahm, überzeugt, dass reines Resorcin in der Kalischmelze ein Product liefert, welches die Spanreaction des Phloroglucins liefert.

unter Bildung von zwei krystallisirten Verbindungen vor sich, so dass diese Zersetzung wohl einen genügend sicheren Schluss auf die Constitution des Fisetins zu ziehen erlaubt.

Äthylfisetin wurde mit der 10fachen Menge alkoholischen Kalis am Rückflusskühler am Wasserbade 7—8 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit wurde der Alkohol abdestillirt und der Kolbeninhalt mit Wasser aufgenommen. Dabei zeigte sich, dass sich Alles bis auf eine geringe Trübung auflöst.

Zur Entfernung dieser Trübung wurde die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess immer nur eine Spur einer gelblichen Substanz, welche wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht wurde. In die mit Äther ausgeschüttelte Lösung wurde zur Absättigung des Kalis Kohlensäure bis zur vollständigen Neutralisation eingeleitet, wobei sich eine weisse krystallinische Substanz (*A*) in beträchtlicher Menge ausschied. Die Flüssigkeit (*B*) sammt Niederschlag wurde mit Äther ausgeschüttelt, in welchem sich die Substanz sehr leicht löst. Der Äther hinterlässt beim Abdestilliren ein in langen dünnen Nadeln krystallisirendes Product, welches keine Spanreaction liefert, sich in Kali löst, aber aus dieser Lösung mit Kohlensäure ausfällen lässt.[1] Sie liefert mit Eisenchlorid eine schwachrothe Färbung, welche auf Zusatz von kohlensauren Alkalien wieder verschwindet. Da die Verbindung in Alkohol zu leicht löslich war, wurde sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt sie in Form weisser Nadeln vom constanten Schmelzpunkte 42—44° C. Die Analysen dieser Substanz ergaben folgendes Resultat:

I. 0·3168 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·7456 *g* Kohlensäure und 0·2050 *g* Wasser.

II. 0·3051 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·7176 *g* Kohlensäure und 0·2000 *g* Wasser.

III. 0·2948 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·6130 *g* Jodsilber.

[1] Da sich die Constitution dieser Körper noch nicht vollständig aufklären liess, muss ich vorläufig für dieselben eine provisorische Nomenclatur einführen. Das bei Zersetzung des Methylfisetins entstehende phenolische Product soll Methylfisetol, das entsprechende Äthylderivat Äthylfisetol heissen. Das alkylfreie Phenol müsste demgemäss bis auf Weiteres Fisetol benannt werden.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C.......	64·18	64·14	—
H.......	7·18	7·28	—
C_2H_5O ...	—	—	39·81

Diese Zahlen stimmen am besten mit der Formel $C_6H_8O_2$ überein, welche folgende Zahlen verlangt. Auf $C_6H_8O_2$ käme dann 1 C_2H_5O.

	Gefunden im Mittel	$C_4H_3O(OC_2H_5)$
C.........	64·16	64·28
H.........	7·23	7·14
C_2H_5O	39·81	40·18

Um über die Moleculargrösse Aufschluss zu erhalten, habe ich versucht, Salze dieser Verbindung mit den Alkalien darzustellen, aber ohne besonderen Erfolg, weil dieselben zu leicht löslich sind und ich nicht viel Substanz zur Verfügung hatte. Hingegen gelingt es sehr leicht, mittelst Kali und Jodäthyl den Äthyläther dieses Körpers darzustellen. Derselbe ist in Kali unlöslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, welche constant bei 66—68° schmelzen. Die Analyse dieses Äthers lieferte folgendes Resultat:

I. 0·2361 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·5724 *g* Kohlensäure und 0·1738 *g* Wasser.

II. 0·2285 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·5560 *g* Kohlensäure und 9·1676 *g* Wasser.

III. 0·1687 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·4678 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C........	66·15	66·36	—
H........	8·18	8·14	—
C_2H_5O ...	—	—	53·04

Wie folgende Zusammenstellung zeigt, ist es wahrscheinlich, dass der Äther die Zusammensetzung $C_{14}H_{20}O_4$ und nicht

$C_{20}H_{28}O_6$ und es wäre dementsprechend das Äthylfisetol $C_{12}H_{16}O_4$ und nicht etwa $C_{18}H_{24}O_6$. Das Äthylfisetol würde daher zwei Äthoxylgruppen enthalten, während auf dessen Äthyläther drei Äthoxylgruppen kämen. Dementsprechend wäre dann die Formel des Fisetols $C_8H_8O_4$.

	Gefunden	$C_8H_5O(OC_2H_5)_3$	$C_{12}H_8O_2(OC_2H_5)_4$
C	66·26	66·67	65·93
H	8·16	7·93	7·69
C_2H_5O ...	58·04	53·57	49·45

Obwohl die Differenz im Äthoxylgehalt ziemlich bedeutend ist, war doch Vorsicht geboten, zumal sich bei dieser Verbindung wieder die Zeisel'sche Bestimmung schwierig gestaltet, weil die Substanz mit Jodwasserstoffsäure verharzt und sich vor Beendigung der Reaction ausscheidet. Man muss daher vorsichtig operiren, möglichst wenig Substanz nehmen und der Jodwasserstoffsäure Essigsäureanhydrid zusetzen.

Wegen dieser Verharzung war ich auch nicht im Stande, das äthoxylfreie Fisetol $C_8H_8O_4$ darzustellen. Das sich ausscheidende harzige Product erinnert sehr lebhaft an das Resorcinharz von Barth und Weidel und dürfte ihm auch sehr nahe stehen, da, wie ich später zeigen werde, das Äthylfisetol sehr leicht Resorcin liefert.

Der Äthyläther lässt sich am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali kochen, ohne sich zu verseifen und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Wir kommen nun zur Untersuchung der Flüssigkeit (*B*), welche nichts weiter als Diäthylprotocatechusäure enthält. Dieselbe wurde durch ihren Schmelzpunkt, Eigenschaften und endlich auch durch die Elementaranalyse als solche erkannt und charakterisirt.

Durch die Oxydation des Fisetins mittelst Sauerstoffes der Luft ist wahrscheinlich gemacht worden, dass im Fisetinmolekül der Rest der Protocatechusäure neben dem des Resorcins präformirt enthalten ist. Es war daher vorauszusehen, dass das neben der Diäthylprotocatechusäure entstehende Äthylfisetol ein Resorcinderivat sein wird. In der That liefert dasselbe in der

Kalischmelze ganz leicht Resorcin, welches am Schmelzpunkt und an der Fluoresceïnreaction erkannt wurde.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methylfisetin.

Es wiederholt sich hier Alles genau wie beim Äthylderivat. Das Methylfisetol ist in Alkohol nicht so leicht löslich wie das entsprechende Äthylderivat und wurde daher aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt dasselbe in Form kleiner, weisser, kreidiger Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 66—68°. Es zeigt mit Eisenchlorid dasselbe Verhalten wie das Äthylderivat. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·3266 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·7301 *g* Kohlensäure und 0·1782 *g* Wasser.

II. 0·2013 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·4789 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_4H_3O(OCH_3)$
	I.	II.	
C	60·96	—	61·22
H	6·06	—	6·12
CH_3O	—	31·63	31·37

Neben diesem Producte wurde, wie zu erwarten war, Dimethylprotocatechusäure nachgewiesen.

Auch hier wurden zur Ermittlung der Moleculargrösse die Äther dieser Verbindung dargestellt und zwar zunächst der

Methyläther des Methylfisetols.

Über die Darstellung dieses Körpers brauche ich wohl nicht viel zu sagen, da dieselbe nach der gewöhnlichen Methode ganz leicht gelingt. Er ist in Kali unlöslich, am Rückflusskühler unverseifbar und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er scheidet sich in Form kleiner weisser Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 62—63° besitzen. Die Analyse lieferte folgende Daten:

I. 0·3142 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·7247 *g* Kohlensäure und 0·1904 *g* Wasser.

II. 0·1590 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5265 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C........	62·90	—
H........	6·73	—
CH_3O....	—	43·72

Diese Zahlen stehen in vollem Einklang mit dem oben erwähnten Resultat bei der Analyse des Äthyläthers des Äthylfisetols, wie folgende Zusammenstellung zeigen mag:

	Gefunden	$C_8H_5O(OCH_3)_3$	$C_{12}H_8O_2(OCH_3)_4$
C........	62·90	62·86	62·33
H........	6·73	6·67	6·60
CH_3O....	43·72	44·28	40·2

Beide Resultate vereint, weisen auf die Formel $C_8H_8O_4$ für das Fisetol hin und haben auch das gemeinsam, dass die grössten Differenzen zwischen den von den verschiedenen möglichen Formeln geforderten Werthen bei der Äthoxyl-, respective Methoxylzahl vorkommen, da die für den Kohlenstoffgehalt berechneten Zahlen zu nahe bei einander liegen. Es ist daher begreiflich, dass ich eine Verbindung gesucht habe, wo die Differenz auch im Kohlenstoffgehalt klar zu Tage tritt und eine derartige Substanz habe ich im

Äthyläther des Methylfisetols

gefunden. Derselbe wurde bei zwei verschiedenen Darstellungen mit den gleichen Eigenschaften gefunden und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weichen glänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 60—62°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Darstellung *A*.

I. 0·3041 *g* im Vacuum über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben 0·7174 *g* Kohlensäure und 0·1988 *g* Wasser.

II. 0·3703 *g* im Vacuum über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben 0·8734 *g* Kohlensäure und 0·2440 *g* Wasser.

Darstellung *B*.

III. 0·2835 *g* im Vacuum über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben 0·6662 *g* Kohlensäure und 0·1867 *g* Wasser.

IV. 0·1898 *g* im Vacuum über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5900 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C........	64·34	64·32	64·08	—
H........	7·25	7·31	7·2	—
C_2H_5O [1]..	—	—	—	19·37

Auch diese Analysen stimmen weit besser auf $C_8H_5O(OCH_3)_2 \cdot$ $\cdot(OC_2H_5)$ als auf $C_{12}H_8O_2(OCH_3)_3(OC_2H_5)$.

	Gefunden	$C_8H_5O(OCH_3)_2(OC_2H_5)$	$C_{12}H_8O_2(OCH_3)_3(OC_2H_5)$
C........	64·33	64·28	63·35
H........	7·28	7·14	6·83
C_2H_5O ...	19·37	20·09	13·97

Aus diesen Versuchen kann man folgende für die Constitution des Fisetins wichtige Schlüsse ziehen. Das Fisetin $C_{15}H_{10}O_6$ zersetzt sich in seinen Alkylderivaten unter dem Einflusse alkoholischen Kalis im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{15}H_{10}O_6}_{\text{Fisetin}} + 2H_2O = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Proto-catechusäure}} + \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Fisetol}}$$

Mit dieser Gleichung stimmt auch die Menge der erhaltenen Zersetzungsproducte sehr gut überein.

Weiterhin kann man, da alle vier Alkylgruppen des Fisetins in den Zersetzungsproducten wieder auftreten, mit voller Berechtigung schliessen, dass bei dieser Reaction keine Verseifung stattgefunden hat, und es ist dann klar, dass sowohl das in dem theilweise alkylirten Fisetol vorhandene freie Hydroxyl, als wie die Carboxylgruppe der Protocatechusäure durch Wasseranlagerung entstanden sind.

Was nun die Constitution des Fisetols $C_8H_8O_4$ betrifft, so ist festgestellt, dass dasselbe drei Hydroxyle enthält und dass es ein Resorcinderivat ist. Diese beiden Thatsachen combinirt, ergeben als Consequenz, dass das dritte Hydroxyl in einer Seitenkette

[1] Diese Zahl gilt nach Subtraction der für die Methoxylgruppe erforderlichen Menge Jodsilbers.

sich befinden muss. Ausserdem kann ich schon jetzt mich über die Function des vierten Sauerstoffatoms dahin äussern, dass dasselbe entweder einer Aldehyd- oder Ketongruppe angehören muss, da das Fisetol mit Phenylhydrazin eine Verbindung gibt, die ich seinerzeit beschreiben werde. Obwohl man schon auf Grund dieser Thatsachen eine Constitutionsformel aufstellen könnte, will ich es doch vorläufig unterlassen, da der Körper doch noch nicht genügend studirt ist und alle von mir bisher in Betracht gezogenen Formeln, z. B. $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_2OH$ oder $C_6H_3(OH)_2.CH.OH.COH$ die leichte Oxydirbarkeit des Fisetols zu Resorcin nicht plausibel machen können. Eine derartige leichte Oxydationsfähigkeit vorauszusetzen, bin ich aber nach meinen bisherigen Erfahrungen absolut genöthigt.

Das genaue Studium dieses Zersetzungsproductes und die richtige Deutung dieser Versuche ist jetzt, wie mir scheinen will, zum Kern der Frage nach der Constitution der Körper aus der Quercetingruppe geworden, da ja das Verhältniss dieser Substanzen zum Fisetin so ziemlich klargestellt ist. Da nun die Beschaffung des zu diesem Studium erforderlichen Materials einige Zeit in Anspruch nimmt und ich ausserdem die aus der Euxanthongruppe hergeholten Analogien durch weitere directe Beweise stützen möchte, darf ich wohl die berechtigte Erwartung aussprechen, dass mir dieses Arbeitsgebiet noch einige Zeit gewahrt bleibt.

Methylirung des symmetrischen Orcins

von

Alfred Kraus.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Im Jahre 1867 veröffentlichten de Luynes und Lionet eine Arbeit[1] über die Resultate der von ihnen vorgenommenen Alkylirungen des Orcins, welche die auffallende und mit den damaligen Ansichten über die Alkylirung von Phenolen nicht vereinbare Thatsache ergab, dass sich bei der Wirkung von Kali und Alkyljodid auf dieses Phenol nebst den durch die Zweiatomigkeit des Phenols erklärbaren Mono- und Dimethylderivaten auch dreifach methylirte Verbindungen bildeten, welche nicht mehr in Orcin zurückverwandelt werden konnten. Die Richtigkeit dieser Versuche wurde in Folge der Abweichung von den bis dahin üblichen Anschauungen über die Ätherbildung der Phenole bezweifelt, und so finden wir noch in der zweiten Auflage von Beilstein's „Handbuch" der Formel des Trimethylorcins $C_7H_5(CH_3)_3O_2$ ein Fragezeichen angehängt. Durch die Arbeiten von Zeisel und Herzig über den Bindungswechsel von Phenolen, speciell über die Alkylirung des Phloroglucins,[2] ist es indessen in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass bei der Ätherificirung in der Metastelle hydroxylirter Phenole neben eigentlichen Äthern auch Verbindungen entstehen, welche die neu eingetretenen organischen Radicale direct an Kohlenstoff gebunden enthalten. Deren Untersuchungen ergaben nämlich, dass sich bei der Alkylirung des

[1] Sur les dérivés méthyliques, éthyliques et amyliques de l'orcine, Comptes rendus, 1867, t. II.

[2] Monatshefte f. Chemie, 1888, S. 217, 882; 1889, S. 144.

Phloroglucins moleculare Umlagerungen vollziehen, so zwar, dass die in den alkalischen Lösungen des Phloroglucins enthaltenen secundären oder bisecundären Formen nicht in Äther des trihydroxylirten Benzols übergehen, sondern hexaalkylirtes Triketohexamethylen (neben bisecundärem Phloroglucin und dessen Äthern) liefern. Solche Umlagerungen können aber von vornherein nur dann eintreten, wenn bei den Umlagerungsproducten eine zwischen zwei Carbonylgruppen in der Orthostellung befindliche CH_2- oder CHX-Gruppe entstehen kann; denn nur in solchen Gruppen können für H-Atome leicht Alkoholradicale eintreten, welche schwerer beweglich als jene, einmal eingetreten, ganz oder theilweise verhindern, dass die gebildete ketonartige Verbindung in eine von der ursprünglichen Phenolform abstammende zurückgeht. Diese Bedingung erfüllen Phenole, welche mindestens zwei in der Metastelle befindliche Hydroxyle enthalten.

Gestützt auf die Beobachtung, dass mehratomige Phenole, welche mindestens zwei Hydroxyle in der Metastellung enthalten, sich bei der Alkylirung dem Phloroglucin analog verhalten, wurden die Versuche von Zeisel und Herzig auch auf das Resorcin ausgedehnt.[1] Durch diese, sowie die folgende, die Äthylirung des Orcins[2] behandelnde Arbeit wurde die Regel bestätigt, dass in der alkalischen Lösung der metahydroxylirten Phenole durch Jodalkyl die Äther theilweise gar nicht (wie beim Phloroglucin), theilweise nicht ausschliesslich entstehen (wie beim Orcin und Resorcin), und dass in solchen Fällen immer Alkyl direct an Kohlenstoff tritt, während aus ortho- und parahydroxylirten Benzolderivaten unter gleichen Umständen glatt die zugehörigen Äther entstehen.

Auf Anregung und im Einverständnisse mit den Herren Herzig und Zeisel ging ich nun daran, die bei der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Orcin entstehenden Producte näher zu studiren, da sowohl de Luynes und Lionet, als auch Tiemann und Streng nur flüssige methylirte Orcine erhalten konnten. Im Wesentlichen führte auch meine Arbeit zu Resultaten, welche die von Zeisel und Herzig aufgestellte Regel über die Alkylirung in der Metastelle hydroxylirter Phenole bestätigt.

[1] Monatshefte der Chemie, 1890, S. 291.

[2] Ebendaselbst, 1890, S. 311 und 413.

Es wurde ein krystallisirender, in Kali löslicher Körper von der Zusammensetzung eines Dimethylorcins erhalten, dem, da er kein Methoxyl enthielt, eine der nachfolgenden Structurformeln zukommen dürfte:

Formel I.

```
        CH
H3CC /    \ COH
H3CC \    / CCH3
        COH
```

Formel II.

```
        CH
H3CC /    \ CO
  HC \    / C(CH3)2
        COH
```

Aus dem in Kali unlöslichen Antheile des Reactionsproductes konnte durch fractionirte Destillation im Vacuum und Abkühlung der höher siedenden Fractionen ein Körper von der Zusammensetzung eines Tetramethylorcins in krystallisirter Form abgeschieden werden. Da in demselben zwei Methoxylgruppen nachgewiesen wurden, ist die Verbindung vom tertiären Orcin abzuleiten und ihre Constitution durch folgende Formel auszudrücken:

Formel III.

```
        CH
H3CC /    \ COCH3
H3CC \    / CCH3
        COCH3
```

Durch Abspaltung der an O gebundenen Methylgruppen vermittelst Jodwasserstoffsäure hätte das zugehörige zweiatomige Phenol erhalten und durch Vergleichung desselben mit der oben besprochenen, in Kali löslichen Substanz die Formel I oder II ausgeschlossen und dadurch die andere als die dem Körper zukommende nachgewiesen werden können. Leider wurde von diesem in Kali unlöslichen Tetramethylorcin trotz der ziemlich grossen Menge aufgewandten Ausgangsmateriales gerade nur genug erhalten, um die Analysen durchführen zu können. Ebenso wenig konnte aus Mangel an Material versucht werden, aus dem in Kali löslichen Dimethylorcin zu seinem Methyläther zu gelangen, dessen Vergleichung mit dem erwähnten Tetramethylorcin für die Beurtheilung der Constitution beider Verbindungen hätte

massgebend sein können. Die ölige Mutterlauge des krystallisirten Tetramethylorcins enthielt unzweifelhaft noch von derselben Substanz gelöst und daneben einen Körper, der für dieselbe selbst bei der Temperatur der Kochsalz-Eismischung als Lösungsmittel diente. Aus einer nächst niedrigeren Siedefraction des in Kali unlöslichen Reactionsproductes konnte durch Jodwasserstoffsäure neben grösseren Mengen harziger Substanz ein krystallisirendes Phenol von der Zusammensetzung eines methoxylfreien Dimethylorcins gewonnen werden, welches mit dem direct erhaltenen phenolischen Dimethylorcin nicht identisch war. Würde eine noch auszuführende Untersuchung für den letzteren Körper die Formel I (siehe S. 219) ergeben, so müsste das durch Jodwasserstoffsäure erhaltene Dimethylorcin nach der Formel II constituirt sein, und umgekehrt. Aus den niedrigst siedenden Fractionen konnte vermittelst des Dibromsubstitutionsproductes mit Sicherheit die Gegenwart des gewöhnlichen Orcindimethyläthers von der Formel $C_6H_3CH_3(OCH_3)_2$ nachgewiesen werden. Unzweifelhaft ist jedoch noch eine andere Substanz zugegen, die bei Weitem methoxylärmer ist als dieser Orcindimethyläther. Es ergab sich dies aus einer Methoxylbestimmung, welche vor der Bromirung des Gemisches vorgenommen wurde. Leider war eine directe Trennung beider, sowie der in den diversen Zwischenfractionen enthaltenen Körper nicht ausführbar und lieferte die Bromirung nur einen Dibromorcindimethyläther in analysirbarer Form, während die begleitende Substanz als ein mit Resten dieses Bromids stark verunreinigtes dickes Öl zurückgewonnen wurde und in dieser Form selbstverständlich nicht weiter untersucht werden konnte. Die Zerlegung vermittelst Jodwasserstoffsäure liess mich bloss zu Orcin als einzig fassbarem Producte gelangen. Ich war bis jetzt nicht im Stande, die Natur der methoxylärmeren Substanz in den niedrigst siedenden Fractionen des in Kali unlöslichen Antheiles der methylirten Orcine zu ergründen.

Methylirung des Orcins.

Das verwendete Orcin hatte im wasserfreien Zustande den Schmelzpunkt 106·5—111° C. und erstarrte nach dem Schmelzen wieder ganz krystallinisch mit dem Sm. P. 108—111° C., während

Lamparter und Stomann[1] denselben für wasserhaltiges Orcin zu 58° und für wasserfreies zu 86° angaben. Neville und Winter's[2] Angaben stimmen mit den meinen ziemlich gut überein; sie fanden 106·5—108° Sm. P.

50 *g* Orcin und 100 *g* Kali wurden in Methylalkohol gelöst, dann sehr langsam partienweise Jodmethyl hinzugefügt und auf dem Wasserbade bis zum Eintritte der neutralen Reaction erwärmt, wobei die zunächst lichtgrüne Flüssigkeit rasch dunkler wurde. Hierauf trug ich noch einmal dieselben Mengen Kali und Jodmethyl ein und führte die Umsetzung durch abermaliges Erwärmen am Rückflusskühler zu Ende. Zum Schlusse wurde der Methylalkohol aus dem Wasserbade abdestillirt. Nun wurde der Rückstand der Destillation solange mit Wasser versetzt, bis alles ausgeschiedene Jodkalium gelöst war und keine neue Trübung bei Wasserzusatz mehr eintrat. In diesem Zustande wurde die Flüssigkeit dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Diese ätherischen Flüssigkeiten wurden mit wässeriger Kalilauge gewaschen, und zwar für 50 *g* Orcin mit 30 cm^3 gewöhnlicher Kalilauge und 70 cm^3 Wasser. Das setzte ich solange fort, als sich die kalische Lösung noch färbte. Sämmtliche wässerige Flüssigkeiten, inclusive derjenigen, welche die Hauptmengen Jodkalium enthielten, wurden unmittelbar, nachdem sie aus dem Trichter gelaufen, mit schwefliger Säure und mit Salzsäure versetzt, bis sie intensiv sauer waren, da diese Flüssigkeiten nur möglichst kurze Zeit im kalischen Zustande bleiben sollen. Nach dem Ansäuern wurden sie dreimal mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge drei- bis viermal mit Wasser gewaschen. Nach Scheidung des letzten Waschwassers destillirte ich die Hauptmenge des Äthers ab bis zur mässig dicken Consistenz des Rückstandes. Dieser wurde nun mit kleinen Mengen Äthers in ein Becherglas gespült und mit einem Uhrglase bedeckt stehen gelassen, wobei sich nach einiger Zeit freiwillig Krystalle ausschieden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhielt ich drei Krystallfractionen; deren erste sinterte bei 192°, ihr Sm. P. lag bei 195°; die zweite und dritte begannen gleichfalls bei 192° zu sintern, ihr Sm. P.

---

[1] Journ. f. prakt. Ch., Bd. 34, S. 315.

[2] Ebendaselbst, Bd. 15, S. 2990.

war bei 202° C. Alle drei Fractionen wurden vereinigt und aus verdünntem Methylalkohol bis zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisirt. Derselbe war (nach zweimaligem Umkrystallisiren constant) 204° C. Ebenso wurden noch aus den Mutterlaugen Krystalle mit dem Sm. P. 204° gewonnen und mit den früher erhaltenen vereinigt. Ihre Analyse ergab:[1]

I. 0·2337 *g* Substanz lieferten 0·6105 *g* CO_2 und 0·1746 *g* H_2O.
II. 0·2115 *g* „ „ 0·5500 *g* CO_2 „ 0·1520 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$
	I.	II.	im Mittel	
C.....	71·24	70·92	71·08	71·05
H.....	8·30	7·95	8·12	7·89

Dieselben stimmen für Dimethylorcin.

Einem Monomethylorcin $[C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2]$ würden 69·56% C und 7·24% H entsprechen, einem Trimethylorcin $[C_6(CH_3)_4(OH)_2]$ aber 72·30% C und 8·43% H. Eine Methoxylbestimmung, welche mit diesen Krystallen ausgeführt wurde, ergab (aus 0·1960 *g* Substanz) 1·9% Methoxyl, welche aber nur von einer Verunreinigung herrühren dürften, da für die berechnete Analysenformel $C_9H_{12}O_2$ ein Körper mit zwei Methoxylgruppen 40·8% CH_3O, ein Körper mit einem Methoxyl 20·4% CH_3O verlangen würde. Es ist somit wahrscheinlich, dass der Körper kein Methoxyl, sondern nur direct an Kohlenstoff gebundene Methylgruppen enthält und dass ihm daher eine von den beiden S. 219 besprochenen Formeln zuerkannt werden muss.

Da es sich zeigte, dass die Acetyl-, Benzoyl-, Kalium- und Bromverbindungen, die dieses Product lieferte, nur ölig oder amorph erhalten werden konnten, wurde der restirende Theil des öligen, in Kali löslichen Productes noch einmal, und zwar mit je 6 Molekülen Jodmethyl und Kali methylirt. Da sich auch aus dem hier erhaltenen, in Kali löslichen Producte keine Krystalle ausschieden, wurde dieses ein drittes Mal methylirt, ohne dass

[1] Die Verbrennungen wurden sämmtlich mit gekörntem Bleichromat im offenen Rohre ausgeführt.

ich aber auch jetzt aus dem in Kali löslichen oder aus dem in Kali unlöslichen Producte selbst durch Kühlung in einer Kältemischung zu Krystallen gelangt wäre. Es wurden nun 6 *g* von dem hier erhaltenen, in Kali löslichen Körper im Vacuum aus dem Ölbade fractionirt abdestillirt, wobei die Hauptmenge bei einem Drucke von 32—33 *mm* bei 188° C. überging. Merkwürdigerweise wurde durch diese Destillation das ursprünglich in Kali lösliche Product nunmehr darin vollkommen unlöslich. Der in Kali lösliche Antheil, welcher bei der dritten Methylirung erhalten wurde und welcher sich bei einer vorgenommenen Analyse als nicht mehr jodhältig erwies, wurde einmal im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet der Elementaranalyse unterworfen, das zweite Mal nach dem Trocknen bei 100° C. Die Analysen ergaben:

I. 0·2885 *g* Substanz lieferten 0·7219 *g* CO_2 und 0·2345 *g* H_2O.
II. 0·1935 *g* „ „ 0·4830 *g* CO_2 „ 0·1565 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

			im Mittel
C.....	68·24	68·07	68·155
H.....	9·03	8·99	9·01

Hierauf wurde das unlöslich gewordene Destillationsproduct analysirt, wobei die verschiedenen Analysen keine befriedigenden Resultate lieferten. Qualitative Methoxylproben, welche in dem nicht destillirten, in Kali löslichen Öl, sowie in demselben nach der Destillation im Vacuum ausgeführt wurden, stellten in beiden Fällen die Abwesenheit von Methoxyl fest.

Von den ätherischen Flüssigkeiten, denen durch Kalilauge der in Kali lösliche Theil entzogen worden war, wurde der Äther abdestillirt und die vereinigten Rückstände, wie folgt, mit alkoholischer Lauge gereinigt. Sie wurden noch einmal in Äther aufgenommen und mit einer Auflösung von 2 *g* Natrium in 30 *g* Alkohol gewaschen, geschüttelt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Hierauf fügte ich 150 cm^3 Wasser hinzu, schüttelte gut durch und schied nach längerem Stehen. Diese Operation wiederholte ich so lange, als die wässerige kalische Flüssigkeit noch

gefärbt war, worauf mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gewaschen wurde. Dieses in Kali unlösliche Product wird zum Schlusse mittelst Destillation unter gewöhnlichem Druck vollkommen von Äther, dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade im Vacuum von Alkohol und Feuchtigkeit befreit und schliesslich fractionirt im Vacuum aus dem Ölbade destillirt. Anfangs wurde das ganze Destillat nur in drei Hauptfractionen aufgefangen:

I. Fraction bei 23 *mm* Druck von 138—144° C., wobei das Thermometer längere Zeit bei 140 und 142°, am längsten bei 143° stationär blieb.

II. Fraction bei 18—22 *mm* Druck von 144—146° C. Bei 144° längere Zeit constant übergegangen.

III. Fraction bei 18—22 *mm* Druck von 146—156° C. Das Thermometer stieg sofort auf 149°, wo es einige Zeit stabil blieb.

Jede einzelne dieser drei Hauptfractionen wurden nun durch weiteres Fractioniren so getheilt, das schliesslich folgende Fractionen erhalten wurden:

a) 129—132 *b)* 132—135 *c)* 135—138
d) 138—141 *e)* 141—144 *f)* 144—147
g) 147—155.

Erheblich grösser waren nur die drei Mittelfractionen *c)*, *d)* und *e)*.

Sämmtliche Fractionen wurden in Eis gekühlt, wobei *f)* sehr bald krystallinisch erstarrte. Von diesen Krystallen wurde eine Spur in die nächst niedrigere Fraction *e)* gebracht, um die Krystallisation anzuregen, wodurch auch hier die Flüssigkeit (zum Theil) Krystalle ausschied. Die Fraction *d)* konnte auf dieselbe Weise nicht mehr in Krystallen erhalten werden.

Die Krystalle aus *f)* wurden nun in einen Trichter, welcher durch eine Kochsalz-Eismischung gekühlt war, gebracht, eine Stunde darin stehen gelassen und abgesaugt. Ebenso verfuhr ich mit den Krystallen der Fraction *e)* und vereinigte dann beide, nicht aber die Mutterlaugen. Die Krystalle lösen sich in Äther und können aus Eisessig umkrystallisirt werden; sie liefern ein

öliges Bromproduct. Die aus Eisessig zweimal umkrystallisirten, rein weissen Krystalle haben den constanten Sm. P. 93—94° C

Die nach der Methode Zeisel ausgeführten Methoxylbestimmungen ergaben im Mittel 33·7% CH_3O.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1514 *g* Substanz lieferten 0·4049 *g* CO_2 und 0·1256 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_3(OCH_3)_2$
C	72·93	73·33
H	9·21	8·88
CH_3O	33·70	34·40

Die anderen Fractionen waren zu klein, und es wurden daher nur die beiden Hauptfractionen *c)* und *e)* einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Fraction 135—138 [*c)*].

Die Methoxylbestimmungen, welche ich hier ausführte, ergaben:

I. 0·2250 *g* Substanz lieferten 0·3750 *g* AgJ.
II. 0·2220 *g* „ „ 0·3780 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	I.	II.
CH_3O	22·00	22·47

Die Elementaranalysen ergaben:

I. 0·3535 *g* Substanz lieferten 0·9499 *g* CO_2 und 0·2765 *g* H_2O.
II. 0·1900 *g* „ „ 0·5080 *g* CO_2 „ 0·1487 *g* H_2O.
III. 0·2037 *g* „ „ 0·5445 *g* CO_2 „ 0·1605 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	73·26	72·89	72·90
H	8·66	8·68	8·75

Da die Elementaranalysen für einen sehr methylreichen Körper, etwa für Tetramethylorcin, für welches die Theorie 73·33% C und 8·88% H verlangt, stimmen, die Methoxylbestimmungen im Mittel aber nur 22·24% CH_3O ergaben, so ist es fast sicher, dass vorliegende Fraction ein Gemenge eines bei Weitem methoxylärmeren Körpers mit einem Dimethyläther darstellt, welch' letzterer aus derselben auch in Form seines Bromproductes abgeschieden werden konnte.

Es wurden zu diesem Zwecke 5 *g* der Fraction in 50 *g* Eisessig gelöst und unter Kühlung bromirt. Die Flüssigkeit wurde mit schwefliger Säure entfärbt, hierauf die Krystalle abgesaugt und spärlich mit 50%-igem Eisessig gewaschen, auf eine Thonplatte gebracht, nach dem Trocknen noch einmal aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt und analysirt. Sm. P. aus Eisessig 163° C, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol constant 165° C.

Die Methoxylbestimmungen, welche ich an dem ganz rein weissen Bromproducte ausführte, ergaben:

I. 0·2690 *g* Substanz lieferten 0·4030 *g* AgJ.
II. 0·1330 *g* " " 0·2020 *g* AgJ.

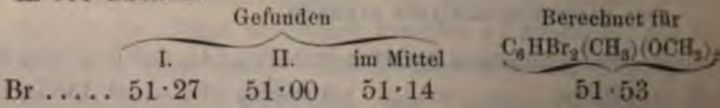
In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6HBr_2(CH_3)(OCH_3)_2$
	I.	II.	im Mittel	
CH_3O...	19·78	20·05	19·91	20·00

Brombestimmung:

I. 0·1770 *g* Substanz lieferten 0·2135 *g* AgBr.
II. 0·3000 *g* " " 0·3605 *g* AgBr.

In 100 Theilen:



	Gefunden			Berechnet für $C_6HBr_2(CH_3)(OCH_3)_2$
	I.	II.	im Mittel	
Br	51·27	51·00	51·14	51·53

Die Elementaranalyse endlich ergab:

0·3005 *g* Substanz lieferten 0·3813 *g* CO_2 und 0·0923 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HBr_2(CH_3)(OCH_3)_2$
C........	34·60	34·83
H........	3·41	3·23

Ein Theil des Bromproductes, welcher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, dürfte stark verunreinigt gewesen sein. Die Analysen ergaben:

I. 0·2660 *g* Substanz lieferten 0·5887 *g* CO_2 und 0·1745 *g* H_2O.
II. 0·2210 *g* „ „ 0·4905 *g* CO_2 „ 0·1450 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	im Mittel
C........	60·35	60·53	60·44
H........	7·28	7·28	7·28
Br.......	14·58	—	—

Es liess sich für diesen Körper in Folge der Analysenergebnisse, welchen $C_{5\cdot 04}\,H_{7\cdot 58}\,Br_{0\cdot 18}\,O_{1\cdot 1}$ entsprechen würde, keine einheitliche Formel aufstellen.

Um nun die Anzahl der in dem Körper enthaltenen Methoxylgruppen zu beweisen, wurde die

Spaltung der Fraction 135—138 mit Jodwasserstoff

ausgeführt, durch welche ich als Beweis, dass in der Fraction wirklich ein Körper mit zwei Methoxylen enthalten war, wieder zum Orcin zurückgelangte.

Es wurde zu diesem Zwecke der Rest der Fraction mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (Dichte 1·7) am Rückflusskühler erhitzt, nach einiger Zeit das gebildete Jodmethyl abdestillirt und das so oft wiederholt, als noch Jodmethyl ins Destillat überging. Dann wurde die Flüssigkeit stark verdünnt, mit schwefliger Säure entfärbt, mit Äther ausgeschüttelt und dieser darauf mit circa $3^0/_0$-iger Kalilauge gewaschen. Beim Durchschütteln färbte sich diese sofort intensiv violett, welche Farbe aber nur in kalischer Lösung beständig zu sein schien, da sie beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure verschwand. Sobald die Kalilauge nichts mehr aufnahm, wurde sie angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und dieser verdunstet, wobei sich wenige Krystalle ausschieden. Nun nahm ich den Ätherrückstand in Wasser auf und filtrirte durch ein nasses Faltenfilter vom Harze ab.

[Während ursprünglich die kalischen Lösungen eine sehr schöne grünliche Fluorescenz zeigten, wies das Harz allein in kalischer Lösung keine solche auf.] Das Filtrat wurde bis auf 10 cm^3 eindestillirt; das Destillat zeigte schwach phenolartigen Geruch, gab aber keine Eisenchloridreaction und mit Bromwasser nur eine schwache Trübung. Es wurde daher die Untersuchung desselben nicht weiter verfolgt. Der Destillationsrückstand erstarrte im Vacuum theilweise krystallinisch. Er wurde nun mit Wasser versetzt und die Krystalle abfiltrirt. Dieselben zeigen nach dem Trocknen den Sm. P. 127° C, waren aber zu einer weiteren Untersuchung zu wenig. Das Filtrat von diesen Krystallen wurde mit Bleiessig und Bleizucker versetzt und von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt.

Der Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und so von Blei befreit, konnte jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Im Filtrate wurde das Blei mit Schwefelsäure ausgefällt und abfiltrirt. Die bleifreie Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und dieser verdunstet. Der Rückstand erstarrte im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure krystallinisch. Die Krystalle wurden in grösseren Mengen Benzol gelöst, absetzen gelassen und von dem nicht Gelösten abgegossen. Es schieden sich nun aus dem abgegossenen Benzol dem Orcin ganz ähnliche Krystalle ab. Diese Operation des Lösens wurde mehrmals wiederholt, wobei aus dem anfangs nicht gelösten Theile noch gleiche Krystalle erhalten wurden. Dieselben hatten aber wegen eines vermuthlich auch durch Trocknen bei 100° nicht vollständig zu entfernenden Gehaltes an Benzol oder Feuchtigkeit einen niedrigeren Schmelzpunkt als reines Orcin. Die Analyse ergab:

0·2555 *g* Substanz lieferten 0·6325 *g* CO_2 und 0·1541 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$
C	67·51	67·74
H	6·70	6·45.

Fraction 141—144 [e)].

Die Methoxylbestimmungen ergaben im Mittel nur 14·09% CH_3O:

I. 0·2435 *g* Substanz lieferten 0·2680 *g* AgJ.
II. 0·2240 *g* „ „ 0·2309 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	I.	II.
CH_3O.....	14·37	13·81

Die Elementaranalysen ergaben:

I. 0·1221 *g* Substanz lieferten 0·3265 *g* CO_2 und 0·0974 *g* H_2O.
II. 0·1695 *g* „ „ 0·4540 *g* CO_2 „ 0·1352 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C........	72·92	73·03
H........	8·86	8·86

Es wurde auch hier ein Bromproduct dargestellt, jedoch war dasselbe grösstentheils ölig. Zur Feststellung des in der Fraction vorwiegend enthaltenen Körpers wurde auf dieselbe Weise, wie bei der vorigen Fraction die

Spaltung der Fraction 141—144 [e)] mit Jodwasserstoff

ausgeführt. Ich gelangte auch hier zu Krystallen, welche einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurden, wobei der Rückstand bis auf einige Harztropfen wieder krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, aus Wasser umkrystallisirt und endlich durch Bleizuckerfällung gereinigt. Das Harz wurde mit Alkohol erschöpft, konnte aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Das erhaltene krystallisirte Phenol hatte den constanten Sm. P. 156° C.

Die Elementaranalyse ergab hier:

0·1394 *g* Substanz lieferten 0·3630 *g* CO_2 und 0·1015 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$
C........	71·01	71·05
H........	8·08	7·89

Eine vorgenommene qualitative Methoxylbestimmung stellte die Abwesenheit von Methoxylgruppen fest.

Der Analyse nach dürfte dieses Dimethylorcin mit dem Körper, welcher sich freiwillig aus dem in Kali löslichen Theile der Methylirung ausschied, isomer sein. Da das bei 156° schmelzende Product aus seinem Dimethyläther entstanden ist, muss es zwei Hydroxyle enthalten. Es ist somit dafür die Formel I (S. 219) bewiesen. Es bleibt daher für das Product vom Sm. P. 204° C die Formel II (S. 219) übrig.

Über das Gentisin

von

St. v. Kostanecki.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bern.

Zu denjenigen Droguen, die seit den ältesten Zeiten bis auf den heutigen Tag für pharmaceutische Zwecke benützt werden, gehört die Gentianawurzel, deren wässeriger oder alkoholischer Extract als Bittermittel angewandt wird.

Der Bitterstoff dieser Wurzel ist in reinem Zustande bisher nicht dargestellt worden, obgleich mehrere Chemiker Versuche nach dieser Richtung hin angestellt haben. Zuerst suchten Henry und Caventou[1] im Jahre 1821 nach diesem Stoffe und isolirten eine gelbe, krystallisirte Substanz, die sie für das bittere Princip der Wurzel hielten. Später (1837) zeigte Trommsdorff[2] jedoch, dass der fragliche Bitterstoff ein unkrystallisirbares Harz ist, mit dem die von Henry und Caventou erhaltenen Krystalle nur verunreinigt waren; in völlig reinem Zustande ist die gelbe, schön krystallisirende Substanz geschmacklos und man soll, nach seinen Angaben, ungestraft (?) mehrere Gramme dem thierischen Organismus zuführen können.

Den von Henry und Caventou gewählten Namen „Gentianin“ hat Claude Leconte[3] in Gentisin umgewandelt, indem er die erstere Bezeichnung für den Bitterstoff der Wurzel reservirt wissen wollte. Beide Namen waren dem Andenken des

---

[1] Journ. de Pharm., 1821, 178.
[2] Ann. Chem. Pharm., 21, 134.
[3] Ann. Chem. Pharm., 25, 200.

illyrischen Königs Gentis oder Gentius gewidmet, welcher, wie uns Plinius und Dioscorides erzählen, zuerst die heilsame Wirkung der Gentianawurzel erkannt haben soll.

Trotzdem nun im Gentisin nicht der therapeutisch wichtige Bestandtheil der Gentianawurzel vorlag, bot es doch genügendes Interesse, um eingehender untersucht zu werden.

Baumert[1] machte über die Darstellung dieses Körpers nähere Angaben und ermittelte die procentische Zusammensetzung desselben. Auf Grund seiner Analysen stellte er für das Gentisin die Formel $C_{14}H_{10}O_5$ auf, die in der späteren Arbeit von Hlasiwetz und Habermann ihre Bestätigung fand.

Den Anstoss zur weiteren Untersuchung des Gentisins gab den letztgenannten Forschern das von der Trommsdorff'schen Fabrik zur Wiener Weltausstellung geschickte Präparat, dessen ansehnliche Menge (100 *g*), eine Quantität, welche vorher noch keinem Chemiker zu Gebote gestanden hatte, einigen Erfolg bei der Untersuchung versprach.

Hlasiwetz und Habermann[2] widmeten dem Gentisin eine sehr sorgfältige Untersuchung. Sie wiesen durch Darstellung seiner Acetylverbindung die Existenz zweier Hydroxylgruppen nach und charakterisirten die Spaltungsproducte, welche aus dem Gentisin bei der Kalischmelze gebildet werden. Bedauerlicherweise stiessen sie auf Schwierigkeiten, die als Spaltungsproduct auftretende Gentisinsäure, beziehungsweise Pyrogentisinsäure mit der Hydrochinoncarbonsäure und dem Hydrochinon zu identificiren. Es gelang ihnen schliesslich alle in der Literatur vorhandenen irrthümlichen Angaben über die beiden letzten Körper richtigzustellen und mit Bestimmtheit nachzuweisen, dass das Gentisin bei der Kalischmelze neben Phloroglucin Oxysalicylsäure (Hydrochinoncarbonsäure) liefert. Bei diesem Nachweis haben sie jedoch anscheinend die Hauptmenge des ihnen zu Gebote stehenden Materials verbraucht. Dies ist wahrscheinlich der Grund, wesshalb sie eine Beobachtung nicht näher verfolgt haben, welche für die Ermittlung der Constitution des Gentisins wohl zu verwerthen war.

---

[1] Ann. Chem. Pharm., 62, 106.

[2] Liebig's Annalen, 175, 63 und 180, 343.

Hlasiwetz und Habermann erwähnen nämlich in ihrer Arbeit, dass beim Erhitzen des Gentisins im Salzsäurestrome Chlormethyl entweicht, dass also eine Methylgruppe im Gentisin enthalten ist. Das entmethylirte Product haben sie jedoch nicht untersucht; auch nehmen sie an, dass die Methylgruppe an den Benzolkern direct gebunden sei. Da indessen vor Allem die Möglichkeit ins Auge gefasst werden musste, das das Gentisin eine Methoxylgruppe enthalten könnte, so hat mich dies veranlasst, die Untersuchung hier anzuknüpfen, um womöglich das entmethylirte Product zu fassen. Hierbei konnte man nämlich hoffen, falls das Gentisin nur eine Methoxylgruppe enthielte, zu einem Körper von der Formel $C_{13}H_8O_5$ zu gelangen, welcher seiner Zusammensetzung nach zu den Oxyxanthonen gehören konnte, nach denen ich, die gelbe Farbe und die Beständigkeit dieser Körperclasse im Auge habend, unter den in den Pflanzen vorkommenden Farbstoffen seit längerer Zeit suchte.

Es ist mir in der That gelungen, den fraglichen Körper, den ich Gentiseïn nennen will, zu erhalten. Seinem Verhalten nach könnte er ein Trioxyxanthon sein; indessen fehlen zur Zeit noch sichere Anhaltspunkte, um ihn mit voller Bestimmtheit als solches anzusprechen. Die weitere Untersuchung des Gentiseïns erscheint desshalb geboten; sie wird allem Anschein nach zur Aufklärung der Constitution der gelben, phenolartigen Pflanzenfarbstoffe verhelfen, mit welchen das Gentiseïn eine Reihe von Eigenschaften, zweifellos nicht nur zufällig, theilt.

Gentiseïn, $C_{13}H_8O_5$.

Für das Entmethyliren des Gentisins wählte ich die sehr bequeme Methode von Zeisel,[1] welche bereits mit schönem Erfolge von Herzig[2] beim Rhamnetin angewandt worden ist.

Das Gentisin, welches auch jetzt von der Trommsdorff'schen Fabrik im Zustande völliger Reinheit geliefert wird, wurde mit Jodwasserstoffsäure (1,7) am Rückflusskühler einige Zeit gekocht, das Reactionsgemisch mit Wasser versetzt und der Niederschlag nach kurzer Zeit abfiltrirt. Der ausgefällte Körper, das Gentiseïn, ist in Alkohol sehr leicht löslich im Gegensatz zum Gentisin, das

[1] Monatshefte für Chemie, 6, 989.

[2] Monatshefte für Chemie, 9, 548.

in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem leichter, aber immer noch wenig löslich ist. Das Gentiseïn krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in kleinen, zu Gruppen vereinigten Nädelchen von strohgelber Farbe. Dieselben nehmen beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen eine ausgesprochene gelbe Färbung an, indem sie Krystallwasser verlieren.

0·9120 *g* Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0·1174 *g* an Gewicht.

1·6430 *g* Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0·2114 *g* an Gewicht.

Die so getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1426 *g* Substanz gaben 0·3340 *g* CO_2 und 0·0499 *g* H_2O.
0·2054 *g* „ „ 0·4832 *g* „ „ 0·0654 *g* „

Aus diesen Daten berechnet sich für die getrocknete Substanz die Formel $C_{13}H_8O_5$:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_8O_5$
	I.	II.	
C	63·88	64·15	63·93%
H	3·89	3·53	3·28 „

Die lufttrockene Substanz enthält also 2 Mol. Krystallwasser:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_8O_5+2H_2O$
	I.	II.	
H_2O	12·87	12·87	12·86%

Diese Formel für das krystallwasserhaltige Gentiseïn ergab auch die Analyse der lufttrockenen Substanz:

0·2248 *g* Substanz gaben 0·4621 *g* CO_2 und 0·0893 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C....	57·05	56·71%
H. ..	4·41	4·28

Das Gentiseïn schmilzt bei 315° und löst sich in Alkali mit rein gelber Farbe. Mit Natriumamalgam liefert es eine blutrothe

Färbung, während das Gentisin, in gleicher Weise behandelt, eine grüne Farbenreaction zeigt. Beide Lösungen werden bei längerer Einwirkung des Reductionsmittels entfärbt und geben mit Säuren tiefrothe Niederschläge.

Triacetylgentiseïn, $C_{13}H_5O_2(C_2H_3O_2)_3$.

Dass nach dem Austritt der Methylgruppe aus dem Molekül des Gentisins dieses thatsächlich ein Hydroxyl mehr enthält als vorher, beweist der Umstand, dass das Gentiseïn nicht wie das Gentisin ein Diacetyl-, sondern ein Triacetylproduct liefert. Dasselbe wurde durch kurzes Kochen des getrockneten Gentiseïns mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es ist in Alkohol schwerer löslich als das von Hlasiwetz und Habermann beschriebene Diacetylgentisin.

Zweckmässig wird es aus Eisessig umkrystallisirt, von dem es in der Wärme sehr leicht aufgenommen wird. Beim Erkalten krystallisiren schöne, blendend weisse Nadeln aus, die bei 226° schmelzen. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen zeigen, dass thatsächlich ein Triacetylproduct vorliegt.

0·2608 *g* Substanz gaben 0·5910 *g* CO_2 und 0·0962 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_5O_2(C_2H_3O_2)_3$
C....	61·80	61·62%
H....	4·10	3·78

Noch eine Reaction mag hier hervorgehoben werden, durch welche sich das Gentiseïn vom Gentisin auffallend unterscheidet.

Wenn auch die Krystalle und die Lösungen des Gentisins gelb gefärbt sind, vermag es dennoch nicht gebeizte Baumwolle anzufärben. Das Gentiseïn erzeugt hingegen auf Thonerdebeize hellgelbe Färbungen.

Offenbar ist also dasjenige Hydroxyl, welches im Gentisin methylirt ist, für die Fähigkeit des Beizenfärbens beim Gentiseïn von Wichtigkeit. Die Thatsache, dass gerade dieses Hydroxyl

XIII. SITZUNG VOM 4. JUNI 1891.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer in Wien übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz, betitelt: „Oxydationsversuche in der Chinolinreihe“, von G. v. Georgievics.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Constantin Freih. v. Ettingshausen übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Franz Krašan in Graz verfasste Abhandlung, betitelt: „Untersuchungen über Deformationen im Pflanzenreiche“.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Über die Ringfunctionen“.

Der Secretär legt eine von Prof. Wilhelm Binder in Wiener-Neustadt eingelangte Abhandlung vor, betitelt: „Zur Theorie der circularen Plancurven dritter Ordnung vom Geschlechte $p = 0$“.

Herr Prof. Dr. J. Puluj in Prag zeigt an, dass er die in den Sitzungen vom 23. April und 8. Mai l. J. vorgelegten beiden Arbeiten in eine Abhandlung vereinigt habe und übersendet dieselbe unter dem Titel: „Über die Wirkungen gleichgerichteter sinusartiger elektromotorischer Kräfte in einem Leiter mit Selbstinduction“.

Herr Johann Robitschek, emerit. Hochschul-Assistent in Baden (bei Wien) übersendet eine Mittheilung über die *Phylloxera vastatrix* und übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs

in dem Farbstoff der Gentianawurzel sich nicht frei vorfindet, erscheint umso interessanter, als bei dem Farbstoff der Krappwurzel ganz ähnliche Verhältnisse obwalten. Auch die letztere Wurzel enthält nicht den freien, beizenziehenden Farbstoff — das Alizarin — sondern die nicht färbende Ruberythrinsäure, in welcher nach den Untersuchungen von Liebermann und Bergami[1] ein Hydroxylwasserstoff des Alizarins durch einen Zuckerrest ersetzt ist.

[1] Berichte d. d. chem. Gesellschaft, 20, 2246.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. VI. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XIII. SITZUNG VOM 4. JUNI 1891.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer in Wien übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz, betitelt: „Oxydationsversuche in der Chinolinreihe“, von G. v. Georgievics.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Constantin Freih. v. Ettingshausen übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Franz Krašan in Graz verfasste Abhandlung, betitelt: „Untersuchungen über Deformationen im Pflanzenreiche“.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Über die Ringfunctionen“.

Der Secretär legt eine von Prof. Wilhelm Binder in Wiener-Neustadt eingelangte Abhandlung vor, betitelt: „Zur Theorie der circularen Plancurven dritter Ordnung vom Geschlechte $p = 0$“.

Herr Prof. Dr. J. Puluj in Prag zeigt an, dass er die in den Sitzungen vom 23. April und 8. Mai l. J. vorgelegten beiden Arbeiten in eine Abhandlung vereinigt habe und übersendet dieselbe unter dem Titel: „Über die Wirkungen gleichgerichteter sinusartiger elektromotorischer Kräfte in einem Leiter mit Selbstinduction“.

Herr Johann Robitschek, emerit. Hochschul-Assistent in Baden (bei Wien) übersendet eine Mittheilung über die *Phylloxera vastatrix* und übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs

Wahrung der Priorität, welches die Aufschrift führt: „Beiträge zur Kenntniss der *Phylloxera vastatrix*".

Der Secretär der Classe, Prof. E. Suess, legt eine Abhandlung unter dem Titel vor: „Beiträge zu einer morphologischen Eintheilung der Bivalven" aus den hinterlassenen Schriften des c. M. Prof. M. Neumayr, mit einem Vorworte von dem w. M. E. Suess.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Marenzeller, E. v., Zur Erforschung der Meere und ihrer Bewohner. Gesammelte Schriften des Fürsten Albert I. von Monaco. (Aus dem Französischen.) (Mit 49 Abbildungen.) Wien 1891, 8°.

Über die Eigenschaften des α-Metaxylylhydrazins und seine Einwirkung auf Acetessigester

von

Alfred Klauber.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1891.)

A-Metaxylylhydrazin.

Vor kurzer Zeit habe ich in einer vorläufigen Mittheilung[1] die Darstellung des obenerwähnten Hydrazins veröffentlicht. Inzwischen konnte ich seine Eigenschaften näher studiren. Zunächst fiel mir die Löslichkeit im Wasser auf. Saugte ich die bei der Zersetzung des sulfonsauren Natronsalzes abgeschiedenen Hydrazinkrystalle ab, so konnte ich je nach der Concentration der Flüssigkeit auf Zusatz von übersättigter Kochsalzlösung noch die Base in grösserer oder geringerer Menge ausfällen. Ich arbeitete daher, um grössere Verluste zu vermeiden, bei der Herstellung der Substanz in sehr concentrirten Lösungen und reinigte durch Extraction mit Äther von den beigemengten mineralischen Körpern.

Ein charakteristisches Merkmal des Xylylhydrazins ist seine Eigenschaft, in einer Benzollösung beim Kochen oder einstündigem Stehen an der Luft eine tiefgrüne Färbung zu geben, wodurch es sich leicht qualitativ erkennen lässt.

Beim Mischen mit Schwefelkohlenstoff konnte die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, wie das beim Phenylhydrazin der Fall ist, nicht bemerkt werden.

---

[1] Monatshefte, Bd. XCIX, II, 6. Juli 1890.

Bei einem Versuche, das Xylylhydrazin im Vacuum zu destilliren, trat explosionsartige Zersetzung ein.

Das HCl-Salz bildet weisse kleine Nadeln, die sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur wässerigen Lösung ausscheiden und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. An der Luft, selbst schon beim Absaugen, färben sie sich bräunlich. Für die Analyse wurde die Substanz schnell abgepresst, mit heissem Chloroform gewaschen und im Vacuum getrocknet.

0·221 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·15365 AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9N_2H_3HCl+2H_2O$
Cl	17·23%	17·03%.

Der Zersetzungspunkt des Hydrochlorats ist bei 183° C.

Einwirkung des Acetessigesters auf Xylylhydrazin.

Das Studium der Einwirkung des Acetessigesters auf die Hydrazine ist nach dem Bekanntwerden der interessanten Substanzen, deren Herstellung und Verhalten Ludwig Knorr[1] gefunden und in einer ausführlichen Abhandlung beschrieben hat, sehr reizvoll geworden.

Während bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Acetessigester je nach dem Verhältnisse, in dem sie zu einander angewandt werden, drei verschiedene Substanzen, das Phenyl-, das Bisphenylmethylpyrazolon und ein Condensationsproduct mit zwei Acetessigesterresten erhalten werden, reagirt das Xylylhydrazin in jedem Mengenverhältnisse unter Bildung einer complicirteren Substanz, die dem zuletzt angeführten Condensationsproducte wahrscheinlich entspricht. Erst aus dieser Verbindung konnte ich das Xylylmethylpyrazolon und sein Methylderivat, das Xylylantipyrin darstellen.

Die schlechten Ausbeuten bei der Darstellung dieser Substanzen haben ihre Untersuchung bedeutend erschwert.

---

[1] Annalen, 238.

Erstes Reactionsproduct der Einwirkung des Acetessigesters auf *A*-Metaxylylhydrazin, $C_{32}H_{34}N_4O_4$.

Zur Darstellung dieser Substanz wandte ich nachstehendes Verfahren mit gutem Erfolge an. Einen Theil Xylylhydrazin brachte ich mit zwei Äquivalenten Acetessigester zusammen, wobei sich unter Wärmeentwicklung (60° C.) Wasser auszuscheiden begann. Nach kurzer Zeit brachte ich den Kolben in ein Ölbad und verband ihn mit einem Abflusskühler. Während der ersten Stunde, in der die Temperatur zwischen 110 bis 120° C. gehalten wurde, floss eine reichliche Menge Alkohol und Wasser neben nicht wenig Acetessigester über.

Derselbe wurde durch Verdünnen des Destillats mit Wasser und durch Abheben wiedergewonnen und dem Reactionsgemisch wieder zugefügt. Dadurch konnte ich die Ausbeute erhöhen, indem der zuerst mit den Wasserdämpfen übergehende Ester der Reaction nicht entzogen wurde. Dann erhitzte ich bei auf 140 bis 150° C. gehaltener Temperatur noch etwa zwei Stunden, bis die Masse beim Erkalten auf 80—100° zu einem braunrothen Kuchen erstarrte. Nachdem ich denselben mit etwas heissem Alkohol extrahirte, erhielt ich die Substanz als kleine Krystalle von unausgeprägter Form. Daneben war ein rother Farbstoff und in Salzsäure unlösliche Schmieren entstanden, von deren Untersuchung ich abstehen musste. Im Destillat konnte ausser Äthylalkohol und Wasser nichts nachgewiesen werden.

Die reine Substanz schmilzt bei 203° C.

In Alkohol und Xylol ist sie in der Hitze schwer, in Wasser, Äther, Benzol fast unlöslich. Sie scheint sehr schwache basische Eigenschaften zu besitzen. Von warmen concentrirten Säuren wird sie aufgenommen und auf Zusatz von Wasser wieder abgeschieden.

Gegen Fünffachchlorphosphor verhält sich die Substanz noch bei 180° indifferent. Die Einwirkung von freiem Chlor konnte wegen ihrer Unlöslichkeit in Chloroform nicht versucht werden. Mit Natrium in alkoholischer Lösung gibt es neben zahlreichen harzigen Nebenproducten das Xylylmethylpyrazolon. Derselbe Körper entsteht auch beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien, besser Salzsäure, im zugeschmolzenen Rohr auf 140° C. Mit Jod-

methyl und Methylalkohol auf dieselbe Temperatur erhitzt, liefert es das Xylylantipyrin.

Nach dem Ergebniss vieler unter einander stimmender Analysen besitzt das Product die Zusammensetzung $C_{32}H_{34}N_4O_4$, wonach es als ein Bispyrazolonderivat aufzufassen wäre. Bestimmtes über seine Bildungsweise und Constitution konnte ich nicht ermitteln, da der Körper weder substituirt, noch seine Abspaltungsproducte rein erhalten werden konnten.

Das war der Grund, der mich veranlasste, es bloss als „Erstes Reactionsproduct der Einwirkung des Acetessigesters auf *A*-Metaxylylhydrazin" zu bezeichnen und von einem anderen, die Constitution betreffenden Namen vorderhand abzustehen.

Zur Analyse reinigte ich die Substanz derart, dass ich sie in concentrirter Salzsäure löste und den auf Zusatz von Wasser abgeschiedenen Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte.

0·1979 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·5159 CO_2 und 0·116 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{34}N_4O_4$
C	71·09%	71·38%
H	6·5	6·3

0·1725 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·4512 CO_2 und 1006 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{34}N_4O_4$
H	6·48%	6·3 %
C	71·33	71·38

0·208 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 19·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 17° C. und 742 Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{34}N_4O_4$
N......	10·6%	10·4%.

A-Metaxylylmethylpyrazolon,

$$\begin{array}{ccc} & C_8H_9N & \\ N & & CO \\ CH_3C & & CH_2. \end{array}$$

Es bildet sich aus der oben betrachteten Substanz, $C_{32}H_{34}N_4O_4$, durch Loslösen der beiden Pyrazolonringe und Abspaltung des zweiten Acetessigesterrestes. Dieser Vorgang findet sowohl durch Reduction mit Natrium in der alkoholischen Lösung, als auch durch Einwirkung von verdünnten Alkalien oder Säuren statt. Am zweckmässigsten wird hiezu verdünnte Salzsäure benützt. Man erhitzt das zuerst gebildete Condensationsproduct, $C_{32}H_{34}N_4O_4$, mit dem gleichen Gewichte concentrirter Salzsäure und Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° innerhalb zweier Stunden. Beim Öffnen des Rohres entweicht ein mit grünlicher Flamme brennbares Gas, vielleicht ein Gemisch von CO_2 und CH_3CH_2Cl. Die Bildung von Chlormethyl bei dieser Reaction ist jedenfalls ausgeschlossen, da sonst das Xylyldimethylpyrazolon, Xylylantipyrin entstehen müsste, dessen Abwesenheit nachgewiesen wurde.

Der Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade von der überschüssigen Salzsäure durch Einengen befreit und der Rückstand mit viel kaltem Wasser aufgenommen. Nachdem man die hiebei sich ausscheidenden Harze durch Filtration entfernt hat, wird die nunmehr rothbraune Flüssigkeit neuerdings concentrirt, bis sich ölige Tropfen ausscheiden, die beim Erkalten zu einer braunen Masse erstarren. Dieselbe enthält das salzsaure Xylylmethylpyrazolon. Man löst es in Wasser, fügt noch etwas freie Salzsäure bei und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden.

Setzt man nun einen geringen Überschuss von Natriumacetat zu, so scheiden sich die Nebenproducte ab, während das Xylylmethylpyrazolon gelöst bleibt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung fällt es in Form von concentrisch gruppirten Nädelchen aus. Sollten sie jedoch noch nicht rein sein, so löst man sie in kohlensaurem Natron, filtrirt ab, versetzt die klare Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure und wiederholt die Methode der

Reinigung mit Natriumacetat. Die Ausbeute ist etwa 15% der Theorie.

0·1686 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·439 *g* CO_2 und 0·1094 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$
H......	7·2 %	6·93%
C......	71·07	71·2

0·1845 *g* Substanz gaben 22·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° C. und 746 Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$
N......	13·68%	13·86%.

Das Xylylmethylpyrazolon bildet kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 159° C. In reinem Wasser vollkommen unlöslich, wird es von solchem, das viel Kochsalz oder Chlorkalium enthält, in der Hitze aufgenommen. In Alkohol, Äther und Benzol ist es zerfliesslich. Aus der Benzollösung wird es durch Petroleumäther gefällt. In seinem chemischen Verhalten gleicht das Xylylmethylpyrazolon vollkommen dem entsprechenden Derivat des Phenylhydrazins und besitzt wie dieses sowohl sauren und basischen Charakter. In verdünnten Alkalien ist es leicht löslich, in kohlensauren unter Kohlensäureentwicklung. Als Base verbindet es sich mit Säuren, von denen das Ferrocyanat schwer löslich ist. Mit Essigsäure verbindet es sich nicht. Salpetrige Säure scheidet einen gelben harzigen Körper aus, der in verdünnter Säure unlöslich ist. In salzsaurer Lösung methylirt, gibt es Xylylantipyrin.

Eisenchlorid färbt eine Lösung von Xylylmethylpyrazolon violettroth. Fehling'sche Lösung wird von dieser Substanz und ihren Salzen reducirt.

Salzsaures Xylylmethylpyrazolon.

Dasselbe wurde durch Lösen des reinen Xylylmethylpyrazolons in verdünnter Salzsäure und Eindampfen gewonnen.

Es krystallisirt in zu Warzen vereinigten Prismen vom Zersetzungspunkt 185° C. In Wasser und Alkohol ist es zerfliesslich.

0·3745 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·2217 *g* AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2OHCl$
Cl	14·64%	14·88%

Ferrocyanat $(C_{12}H_{14}N_2O)_2H_4Fe(CN)_6$.

Auf Zusatz von Ferrocyankalium zur Lösung des Hydrochlorats oder von freier Ferrocyanwasserstoffsäure zur ammoniakalischen Lösung des Xylylmethylpyrazolon scheidet sich das saure ferrocyanwasserstoffsaure Salz in weissen Krystallen ab. Auf letzterem Wege dargestellt, wurde es der Analyse unterworfen. In Wasser und Alkohol ist es schwer löslich. Beim Erhitzen erleidet es rasch Zersetzung.

0·3096 *g* im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·0396 *g* Fe_2O_3.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{14}N_2O)_2H_4Fe(CN)_6$
Fe	9·03%	8·98%

A-Metaxylyl(2.3)dimethylpyrazolon oder Xylylantipyrin,

$$\begin{array}{ccc} & C_8H_9N & \\ CH_3N & & CO \\ CH_3C & = & CH. \end{array}$$

Dasselbe wird durch Erhitzen des ersten Reactionsproductes der Einwirkung von Acetessigester auf *A*-Metaxylylhydrazin mit Salzsäure oder Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gewonnen. Die Reaction vollzieht sich während zweier Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 130° C. Die Operation mit Jodmethyl ist vorzuziehen.

Der Röhreninhalt wird am Wasserbade von den flüchtigen Bestandtheilen befreit und mit verdünnter Salzsäure aufge-

nommen. Nachdem man von den Nebenproducten abfiltrirt, wird eingeengt und der Rückstand mit viel Wasser aufgenommen.

Die Lösung wird durch Zinnchlorür und Ausfällen mit Schwefelwasserstoff gereinigt und nochmals eingedampft. Man wiederholt das Eindampfen und Aufnehmen mit Wasser nun so lange, bis sich das salzsaure Xylylantipyrin in lichten Krystallen abscheidet. Diese werden in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung in Eis gekühlt und mit überschüssiger Soda versetzt. In der Kälte bleibt das freie Xylilantipyrin in Wasser gelöst, während sich die Nebenproducte ausscheiden. Beim Erhitzen der filtrirten Lösung scheidet sich das Xylylantipyrin als ölige Schichte aus und wird noch warm mit Benzol ausgeschüttelt. Aus wenig Benzol wird es durch Petroleumäther gefällt. Zur Reinigung krystallisirt man es aus Ligroin um. Es bildet kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 113° C.

0·1599 *g* bei 105° getrockneter Substanz, im offenen Rohre mit Kupferoxydasbest verbrannt, gaben 0·4233 *g* CO_2 und 0·112 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O$
C	72·18%	72·2%
H	7·7	7·4

0·1899 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 23 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 744 Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O$
N	13·03%	12·9%

Das Xylylantipyrin krystallisirt in Nadeln, die in Alkohol Äther und Benzol leicht, in Benzin sehr schwer löslich sind. Während die Löslichkeit fast aller Körper mit der Temperaturerhöhung wächst und bei Temperaturerniedrigung sich vermindert, findet beim Xylylantipyrin in wässeriger Lösung gerade das Gegentheil statt. In kaltem Wasser ist es löslich, aus heissem fällt es heraus. Je nach der Concentration der Lösung findet die Ausscheidung bei höherer oder niedrigerer Temperatur statt.

Eine concentrirte eiskalte Lösung scheidet das Xylylantipyrin schon bei Zimmertemperatur ab, eine verdünnte erst bei 70—80° C. Durch diese Eigenschaft ist es möglich, das Xylylantipyrin mit Sicherheit qualitativ nachzuweisen. Man versetzt zu diesem Zwecke eine saure Lösung mit kohlensaurem Natron in der Kälte; scheidet sich beim gelinden Erwärmen eine weisse Ölschichte ab, so kann man von der Anwesenheit des Xylylantipyrins überzeugt sein. Das Xylyldimethylpyrazolon bildet mit Säuren Salze, die schwer krystallisirt zu erhalten sind. Aus diesen Verbindungen wird es durch essigsaures Natron nicht abgeschieden (Unterschied vom Xylylmethylpyrazolon).

Das HCl-Salz bildet, aus wässeriger Lösung eingedampft, längliche Prismen vom Zersetzungspunkt 112° C., die der Formel $C_{13}H_{16}N_2OHCl+2H_2O$ entsprechen.

0·2023 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·401 *g* CO_2 und 0·1347 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2OHCl+2H_2O$
C.....	54·07%	54·08%
H.....	7·4	7·34

0·3562 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·176 *g* AgCl.

	Gefunden	Berechnet
Cl......	12·27%	12·30%

Das HCl-Salz ist in Wasser und Alkohol zerfliesslich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Äther in kleinen wasserfreien Krystallen vom Schmelzpunkt 95° gefällt.

Auf Zusatz von salpetrigsauren Alkalien scheidet sich aus concentrirten Lösungen des neutralen salzsauren Xylylantipyrin ein blaugrüner Niederschlag aus, in verdünnten Lösungen entsteht bloss eine blaugrüne Färbung.

Mit Eisenchlorid versetzt, liefert das Xylylantipyrin violettrothe Färbung. Fehling'sche Lösung wird durch diese Substanz reducirt.

A-Metaxylylnitrosoantipyrin,

$$
\begin{array}{ccc}
 & C_8H_9N & \\
CH_3N & & CO \\
CH_3C & = & CNO,
\end{array}
$$

wird auf Zusatz von salpetrigsauren Alkalien zur concentrirten Lösung des salzsauren Antipyrins in Form von blaugrünen Krystallen gefällt. Aus Alkohol und Äther erhält man sie in Form grüner, metallisch glänzender Nadeln. Die blaue Verbindung dürfte Krystallwasser enthalten. In Wasser ist die Nitrosoverbindung schwer, in Alkohol leicht löslich und wird aus letzterem durch Äther gefällt. Die Substanz zeigt ein basisches Verhalten. Sie wird von Säuren aufgenommen und durch Alkalien abgeschieden. Sie gleicht somit vollkommen dem Nitrosoantipyrin, $C_{11}H_{11}N_3O_2$.

0·1797 *g* im Vacuum getrocknete Substanz gaben 28 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° C. und 742 *mm* Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3O_2$
N.....	17·38%	17·08%.

Eine ausführlichere Untersuchung möge mir vorbehalt bleiben.

Oxydationsversuche in der Chinolinreihe

von

G. v. Georgievics.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Das Verhalten der Körper der Chinolinreihe bei energischer Einwirkung von Oxydationsmitteln ist desshalb von grossem Interesse, weil man bisher meist auf dem Wege der Oxydation die Constitution complicirt zusammengesetzter Derivate des Chinolins (Chinaalkaloide etc.) zu ergründen gesucht hat; eine der Wahrheit nahekommende Deutung der hiebei auftretenden Erscheinungen ist aber nur bei genauer Kenntniss des Verhaltens des Chinolins selbst und seiner einfach zusammengesetzten Derivate, bei derselben Reaction, möglich.

Eine ziemlich grosse Anzahl von Chinolinderivaten ist auch schon der Oxydation unterworfen worden und zeigte sich hiebei, dass sich die im Benzolkern substituirten Derivate dem Chinolin analog verhalten,[1] indem sie bei der Einwirkung starker Oxydationsmittel unter Zerstörung des Benzolkernes Pyridinorthodicarbonsäure, sogenannte Chinolinsäure geben.[2]

Auch einige im Pyridinkern substituirten Chinolinderivate zeigen ein ähnliches Verhalten. So wurde aus Lepidin und aus Cinchoninsäure durch Oxydation Pyridintricarbonsäure,[3] aus

[1] Von der Oxydation von Methylchinolinen zu den entsprechenden Carbonsäuren wird hier abgesehen.

[2] Hoogewerf und van Dorp, Berl. Ber., XII, 747; Skraup, M. f. Ch., 2, 157; Claus und Th. Kramer, Berl. Ber., XVIII, 1245.

[3] Hoogewerf und van Dorp, Berl. Ber., XIII, 1640; Ann. Chem. Pharm., 201, 308.

β-Chinolincarbonsäure eine isomere Pyridintricarbonsäure [1] und aus α- und β-Dinitrochinolin, Chinolinsäure erhalten.[2]

Ganz verschieden verhalten sich andere Derivate des Chinolins, die entweder im Pyridinkern substituirt oder Additionsproducte desselben sind. Aus diesen Substanzen werden bei der Oxydation durch Zerstörung des Pyridinkernes verschiedene Körper gebildet, die sämmtlich Derivate der Anthranilsäure sind. So entsteht aus Chinaldin, aus γ-Oxychinaldin und aus Amidooxychinaldin Acetylanthranilsäure; [3] aus Carbostyril, Tetrahydrochinolin, Acetyltetrahydrochinolin, Kynurensäure und einem im Pyridinkern substituirten Bromchinolin, Oxalylanthranilsäure.[4]

Ähnlich verhalten sich auch das α-Phenylchinolin, aus welchem Benzoylanthranilsäure,[5] das Chinolinbenzylchlorid, aus welchem Formylbenzylamidobenzoësäure [6] und das Oxycarbostyril, aus welchem o-Nitrobenzoësäure [7] erhalten wurde.

Nach alledem schien es also, als ob der Verlauf der Oxydation bei im Benzolkern substituirten Chinolinen von der Stellung und der Natur der substituirenden Gruppen unabhängig sei, und gilt es auch ziemlich allgemein als Regel, dass solche Derivate bei der Oxydation, durch Zerstörung des Benzolkernes, Chinolinsäure geben.[8]

Ich machte es mir nun zur Aufgabe, zu erforschen, ob denn wirklich die im Benzolkern substituirten Derivate des Chinolins unter allen Umständen bei der Oxydation Chinolinsäure geben, und ob die Stellung und Natur der substituirenden Gruppen hiebei ganz ohne Einfluss ist.

---

[1] C. Riedel, Berl. Ber., XVI, 1615.

[2] Claus und Th. Kramer, Berl. Ber., XVIII, 1243.

[3] O. Doebner und W. v. Miller, Berl. Ber., XV, 3077; M. Conrad und L. Limpach, Berl. Ber., XX, 951, ferner ibid. XXI, 1979.

[4] P. Friedländer und Ostermayer, Berl. Ber., XV, 333; L. Hoffmann und W. Königs, Berl. Ber., XVI, 727; Kretschy, M. f. Ch., 5, 16; Claus und Fr. Collichonn, Berl. Ber., XIX, 2766.

[5] O. Doebner und W. v. Miller, Berl. Ber., XIX, 1196.

[6] Claus und Fr. Glyckherr, Berl. Ber., XIV, 1284.

[7] Friedländer und Ostermayer. XIV, 1916.

[8] Die Bildung einer sehr geringen Menge von Amidosulfobenzoësäure bei der Oxydation von o-Chinolinsulfosäure (Berl. Ber., XXI, 180) stösst diese Regel wohl nicht um.

Die Versuche wurden mit der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure begonnen. Diese wurde nach der bekannten Synthese von Skraup dargestellt, doch geschah die Aufarbeitung des Reactionsproductes in anderer Weise. Da dieselbe auch bei der Darstellung der anderen Chinolinbenzcarbonsäuren verwendet werden kann und entschieden leichter und schneller durchführbar ist als jene, welche von Skraup empfohlen wurde, so soll sie hier kurz mitgetheilt werden.

Die durch Erhitzen von Nitro- und Amidobenzoësäure mit Glycerin und Schwefelsäure erhaltene Masse wird mit kochendem, verdünntem Ammoniak einigemale extrahirt und die erhaltenen Auszüge nach dem Filtriren eingedampft. Hiebei zerfällt das in Lösung befindliche Ammonsalz der Chinolincarbonsäure und man erhält einen schwarzen Syrup, welcher nun mit starkem Alkohol extrahirt wird. Die alkoholische Lösung wird nach dem Filtriren abgedampft und der hiebei resultirende Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, die salzsaure Lösung, welche die Chinolincarbonsäure in sehr verunreinigter Form enthält, wird stark verdünnt, mit Zinnchlorür versetzt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff (ohne vorher zu filtriren) vom Zinn befreit. Das Filtrat vom Zinnniederschlag gibt, nachdem es entsprechend concentrirt worden ist, eine reichliche Krystallisation des salzsauren Salzes der Chinolincarbonsäure, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt wird. Durch Versetzen mit der berechneten Menge Ammoniak wird daraus die freie Carbonsäure abgeschieden und durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Zweckmässig ist es, die Carbonsäure vor der Behandlung mit Zinnchlorür ein- bis zweimal aus Salzsäure umzukrystallisiren. Auch muss man, wenn ihre Lösung nach der Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff nicht ganz hellgelb gefärbt sein sollte, ein zweites Mal mit Zinnchlorür versetzen und dieses wieder mit Schwefelwasserstoff fällen.

Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in verdünnt schwefelsaurer Lösung.

Analysenreine *p*-Chinolinbenzcarbonsäure wurde in einem Überschuss von Schwefelsäure gelöst und mit einer concentrirten

Lösung von Kaliumpermanganat in der Wärme oxydirt. Die Permanganatlösung wurde so allmälig hinzugegeben, dass es immer nur zu einer geringen Ausscheidung von Braunstein kam, welcher dann, im Anfange der Oxydation sehr leicht, gegen das Ende derselben jedoch nur durch anhaltendes Kochen in Lösung gebracht werden konnte.

Trotz des angewandten Überschusses an Schwefelsäure — auf 10 *g* Substanz wurden circa 140 *g* englische Schwefelsäure genommen — trat am Ende der Oxydation eine geringe Braunsteinausscheidung ein, welche nicht mehr in Lösung zu bringen war.

Auf 1 Theil *p*-Chinolinbenzcarbonsäure wurden 3·7 Theile Kaliumpermanganat, also etwas mehr als zur Umwandlung in Chinolinsäure erforderlich ist, genommen.

Je nach der Menge der zur Oxydation verwendeten Carbonsäure schwankte die Dauer der Reaction zwischen 6 und 10 Stunden.

Während derselben entwickelte sich ein Geruch nach Ameisensäure.

Nach vollendeter Oxydation wurde von einer geringen Menge Braunstein filtrirt und aus der Lösung das Mangan mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon heiss gefällt. Das Filtrat dieser Fällung wurde mit den Waschwässern der Manganfällung vereinigt und zur Trockne eingedampft. Die zurückbleibende Salzmasse, welche zum grössten Theil aus schwefelsaurem Ammon besteht, wurde mehrmals mit grossen Quantitäten absoluten Alkohols extrahirt.[1] Nach dem Abdestilliren dieser alkoholischen Auszüge hinterblieb ein syrupöser, schwarzbrauner Rückstand, aus welchem durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol glasglänzende, gelbliche, harte Krystalle erhalten wurden, die bei 288° C. (uncorr.) schmelzen und in Wasser so gut wie unlöslich sind. Diese Substanz zeigt sauren Charakter; ihr Ammonsalz gibt weder mit Eisenvitriol, noch mit Eisenchlorid Färbungen; mit Kalk im Röhrchen erhitzt, entwickelt sich der charakteristische Geruch des Chinolins.

---

[1] Der ungelöste Rückstand enthält nur mehr Spuren organischer Substanz.

Nach alledem lag die Vermuthung nahe, dass dieselbe unveränderte *p*-Chinolinbenzcarbonsäure sei; eine Verbrennung bestätigte dies.

0·2483 *g* Substanz gaben 0·6303 *g* CO_2 und 0·0958 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N.COOH$
C	69·23%	69·36%
H	4·28	4·04.

Diese Substanz zeigte aber trotz mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol immer nur den Fp. 288 und nicht jenen der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure, welcher nach Skraup bei 291° C. liegt. Um hierüber ins Klare zu kommen, wurde analysenreine *p*-Chinolinbenzcarbonsäure vom Fp. 291° durch langsames Auskrystallisiren aus Alkohol in jene Form gebracht, in welcher die bei 288° C. schmelzende Substanz zur Schmelzpunktbestimmung verwendet wurde. Unter diesen Umständen krystallisirte sie nun ebenfalls in glasglänzenden honiggelben Krystallen, die bei 288° C. schmolzen.

Es kann daher kein Zweifel sein, dass als Hauptproduct bei der Oxydation von *p*-Chinolinbenzcarbonsäure nur jener Theil derselben erhalten wurde, welcher sich der Oxydation entzogen hatte.

Daneben wurde nur das Vorhandensein einer sehr geringen Menge einer anderen Substanz in Form von gelblichen Flocken beobachtet.

Nun wurde jener Braunstein, welcher sich gegen das Ende der Oxydation ausgeschieden hatte, einer näheren Untersuchung unterzogen. Er wurde in Wasser suspendirt, mit gasförmiger schwefliger Säure in Lösung gebracht und diese Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine Krystallmasse, die zum allergrössten Theil aus unveränderter *p*-Chinolinbenzcarbonsäure bestand. In den ersten ätherischen Ausschüttelungen befand sich aber wieder jene bereits erwähnte gelbflockige Substanz, von welcher noch weiter unten die Rede sein wird und die ich der Kürze halber mit *A* bezeichnen will.

Die mit Äther ausgeschüttelte wässerige Lösung wurde nun geradeso aufgearbeitet, wie die unmittelbar nach der Oxydation durch Filtriren von Braunstein getrennte Flüssigkeit; das heisst, es wurde das Mangan gefällt, das Filtrat der Fällung eingedampft, dieser Rückstand mit Alkohol extrahirt und das von diesem aufgenommene einer näheren Untersuchung unterzogen.

Auch hier konnte nur das Vorhandensein einer geringen Menge der Substanz *A* constatirt werden. Diese zeichnet sich durch ihre grosse Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln, aus welchen sie sich immer nur in Form von amorphen gelben Flocken abscheidet, aus. Sie konnte auf keinerlei Art in eine zur näheren Untersuchung geeignete Form gebracht werden. Da sie aber beim Erhitzen mit Kalk kein Pyridin gibt, so kann sie nicht Chinolinsäure sein.

Es ist daher nachgewiesen, dass bei der Oxydation von *p*-Chinolinbenzcarbonsäure unter den obigen Bedingungen keine Chinolinsäure gebildet wird.

Eine Wiederholung dieses Oxydationsversuches gab dasselbe Resultat.

Oxydation von *p*-Toluchinolin in verdünnt schwefelsaurer Lösung.

Nach der Methode von Skraup dargestelltes, vollkommen reines *p*-Toluchinolin wurde ganz so wie die entsprechende Carbonsäure oxydirt, nur kam etwas mehr Schwefelsäure in Anwendung, wodurch die Braunsteinausscheidung gegen Schluss der Reaction wegfiel.

Die Oxydation verläuft auch ebenso; es wurde nur beobachtet, dass sich schon beim Stehenlassen der nach vollendeter Oxydation erhaltenen Lösung jene Substanz *A* zum Theil abscheidet, und dass sie auch zum Theil in jener, hauptsächlich aus schwefelsaurem Ammon bestehenden Salzmasse enthalten ist, die man durch Eindampfen der vom Mangan befreiten Lösung erhält, falls diese Salzmasse nicht mit genügenden Mengen von Alkohol extrahirt wird.

Als Hauptproduct erhielt ich eine Substanz, die bei 288° C. (uncorr.) schmilzt, mit Kalk im Röhrchen erhitzt Chinolingeruch gibt und auch sonst alle Eigenschaften der *p*-Chinolinbenzcarbon-

säure zeigt. Die Analyse lieferte Zahlen, welche vollkommen auf diese Letztere stimmen.

Das *p*-Toluchinolin verhält sich daher bei der Oxydation in verdünnt schwefelsaurer Lösung der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure vollkommen analog, indem auch hier keine Chinolinsäure gebildet wird.

Oxydation von *p*-Toluchinolin in eisessigsaurer Lösung.

10 *g* Toluchinolin wurden in 500 cm^3 Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt.

Die Oxydation fand unter starker Braunsteinausscheidung statt und war das Hauptproduct derselben wieder nur *p*-Chinolinbenzcarbonsäure und eine kleine Quantität der Substanz *A*.

Chinolinsäure oder überhaupt eine andere krystallisirbare Substanz wurde nicht gebildet.

Oxydation von *p*-Toluchinolin und *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung.

Es wurde die zu oxydirende trockene Substanz in einem grossen Überschuss[1] von englischer Schwefelsäure aufgelöst und in diese Lösung unter fortwährendem Umrühren feingepulvertes trockenes Kaliumpermanganat sehr allmälig und vorsichtig eingestreut.

Diese Versuchsanordnung hatte also den Zweck, das Wasser vollständig auszuschliessen.

Unter Entwicklung von violetten Dämpfen geht die Oxydation Anfangs ohne, später mit Ausscheidung einer geringen Quantität Braunstein vor sich, wobei ein Langsamerwerden derselben gegen das Ende zu deutlich wahrnehmbar ist.

Die Temperatur beträgt Anfangs 30—40° C., später steigt sie bis zu ungefähr 120° C.; dies hängt aber vollständig von dem mehr oder weniger raschen Hinzufügen des Permanganates ab. Ist dieses vollständig eingetragen, so wird noch einige Zeit am Wasserbad erhitzt, dann in Wasser aufgelöst und diese Lösung

---

[1] Auf 10 Theile *p*-Chinolinbenzcarbonsäure wurden 200—230 *g* Schwefelsäure genommen.

ganz so aufgearbeitet, wie dies bei der Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in verdünnt schwefelsaurer Lösung beschrieben wurde.

Auch hier besteht das Reactionsproduct nur aus *p*-Chinolinbenzcarbonsäure und der Substanz *A*.

Nun wurden die Ana- und Orthochinolinbenzcarbonsäure und das Chinolin selbst auf dieselbe Weise oxydirt und geschah auch die Aufarbeitung der Reactionsproducte ganz so wie eben beschrieben.

Oxydation der *a*-Chinolinbenzcarbonsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung.

Im Reactionsproducte wurde nur das Vorhandensein unveränderter *a*-Chinolinbenzcarbonsäure nachgewiesen. Es entstand keine Chinolinsäure und wurde auch die Bildung der Substanz *A* nicht beobachtet.

Oxydation von *o*-Chinolinbenzcarbonsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung.

Das Reactionsproduct enthielt zwei Substanzen, die durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Silbersalze in Wasser getrennt werden konnten.

Aus dem leichter löslichen Silbersalz wurde eine Säure in Form von weissen feinen Nadeln erhalten, welche bei 185° C. (uncorr.) schmilzt und im Röhrchen mit Kalk erhitzt den charakteristischen Geruch des Chinolins gibt. Sie ist daher unveränderte *o*-Chinolinbenzcarbonsäure, wie auch aus dem Verhalten ihres Ammonsalzes gegen Eisenvitriol hervorgeht. Versetzt man nämlich die mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung dieser Substanz mit einer Lösung von Eisenvitriol, so färbt sie sich dunkelroth und scheidet sich nach einiger Zeit ein purpurrother Niederschlag ab, wobei die rothe Farbe der Flüssigkeit verblasst.

Aus dem schwerer löslichen Silbersalz erhielt ich eine Säure, die bei 222—225° C. (uncorr.) schmilzt, im Röhrchen mit Kalk erhitzt Pyridingeruch gibt und deren Lösung sich, mit Eisenvitriollösung versetzt, blutroth färbt.

Diese letztere Substanz ist daher Chinolinsäure.

Bei der Oxydation von *o*-Chinolinbenzcarbonsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung entsteht daher Chinolinsäure. Die Substanz *A* wurde nicht gebildet.

Oxydation von Chinolin in concentrirt schwefelsaurer Lösung.

Wie zu erwarten war, entstand hiebei Chinolinsäure, und zwar in relativ guter Ausbeute, trotzdem sich ein Theil des Chinolins der Oxydation entzogen hatte.

Aus den bisher mitgetheilten Versuchen folgt daher, dass sich von den der Oxydation unterworfenen Körpern nur die *o*-Chinolinbenzcarbonsäure dem Chinolin analog verhält, indem sie so wie dieses Chinolinsäure, allerdings in weit geringerer Menge, liefert.

Dass es nicht in allen Fällen gleichgiltig ist, ob man die Oxydation in verdünnt schwefelsaurer Lösung oder in concentrirt schwefelsaurer Lösung, also bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von Wasser vor sich gehen lässt, beweist der folgende Versuch.

Oxydation von Chinolin in verdünnt schwefelsaurer Lösung.

Es wurde geradeso operirt, wie bei der ersten Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure angegeben worden ist (siehe oben); auch die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschah in analoger Weise.

Neben unverändertem Chinolin wurde nur eine krystallisirte Substanz gewonnen. Dieselbe war mit einer sehr geringen Menge einer anderen, welche viel Ähnlichkeit mit der als Substanz *A* bezeichneten zeigte, verunreinigt. Durch vielfaches Umkrystallisiren aus Wasser wurde nun die erstgenannte in Form von weissen feinen Nädelchen erhalten, die meist büschelförmig gruppirt waren.

Diese Substanz zeigt sauren Charakter, ist in heissem Wasser leicht löslich und gibt, im Röhrchen mit Kalk geglüht, Chinolingeruch.

Bei der Verbrennung gab sie folgende Zahlen:

0·196 *g* Substanz gaben 0·4932 *g* CO_2 und 0·0683 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_9H_6NCOOH
C.......	68·97%	69·36%
H.......	3·89	4·04.

Hieraus folgt, dass diese Substanz eine Chinolincarbonsäure ist. Sie schmilzt bei 246° C. (uncorr.): ihr salzsaures Salz krystallisirt in gut ausgebildeten triklinen Prismen und kann, ebenso wie die Platindoppelverbindung, leicht in messbaren Krystallen erhalten werden.

Diese Eigenschaften stimmen nun vollständig auf die von Skraup und Brunner[1] beschriebene Metachinolinbenzcarbonsäure.

Während also bei der Oxydation von Chinolin in concentrirt schwefelsaurer Lösung Chinolinsäure gebildet wird, entsteht bei der Oxydation in verdünnt schwefelsaurer Lösung Metachinolinbenzcarbonsäure.

Um dem eventuellen Einwand, dieses überraschende Resultat sei auf eine Verunreinigung des zur Oxydation verwendeten Chinolins zurückzuführen, von vornherein zu begegnen, stellte ich Chinolin aus reiner Cinchoninsäure dar, reinigte es durch Fractionirung und unterwarf es der Oxydation unter den oben beschriebenen Bedingungen.

Es entstand auch diesmal dieselbe Substanz.

Es kann die Entstehung derselben nur so erklärt werden, dass man die intermediäre Bildung eines Dichinolyls von der Formel

C_9H_6N —

N

annimmt, welches durch gelinde Oxydation des Chinolins nach folgender Gleichung gebildet werden müsste:

$$C_9H_6N|H|+|H|.C_9H_6N+O = C_9H_6N-C_9H_6N+H_2O.$$

[1] Monatshefte für Chemie, S. 142—144.

Da aus der p-Chinolinbenzcarbonsäure bei keinem der oben beschriebenen Oxydationsversuchen Chinolinsäure erhalten worden war, so wurde sie nun in alkalischer Lösung oxydirt.

Oxydation von p-Chinolinbenzcarbonsäure in alkalischer Lösung.

8 *g* der Säure wurden in Kalilauge gelöst, mit 150 cm^3 Wasser verdünnt und mit einer 5%igen Lösung von 40 *g* Kaliumpermanganat oxydirt.

Die Oxydation geht Anfangs bei Handwärme sehr rasch von statten; erst nachdem etwa ein Viertel des Oxydationsmittels zugesetzt ist, fängt sie an langsamer zu werden. Nachdem circa die Hälfte des Permanganats verbraucht ist, tritt Braunsteinausscheidung ein. Von diesem Punkt an wurde die Oxydation am Wasserbad weitergeführt.

Nach vollendeter Oxydation wurde filtrirt, der Braunstein mit Wasser ausgekocht, die ganze Flüssigkeit auf einen Liter gebracht und in einem aliquoten Theil eine quantitative Kaliumbestimmung gemacht. Nun wurde die Flüssigkeit mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, wobei eine der gefällten Kieselsäure ähnliche, sehr voluminöse Ausscheidung einer Substanz stattfand, die sich als identisch mit der bei der Oxydation von p-Chinolinbenzcarbonsäure in saurer Lösung entstehenden Substanz *A* erwies.

Im Filtrate dieser Fällung befand sich neben einer geringen Menge von *A* ein Körper, welcher nach entsprechender Reinigung bei 226—227° C. (uncorr.) schmilzt, mit Eisenvitriol in wässeriger Lösung eine blutrothe Färbung und, mit Kalk im Röhrchen erhitzt, Pyridingeruch gibt und daher Chinolinsäure ist.

Die Substanz *A*, welche diesmal in etwas grösserer Menge vorlag, wurde auf die mannigfaltigste Art zu reinigen, respective in krystallisirte Form zu bringen versucht. Es gelang dies nur auf die folgende Weise: Man kocht dieselbe zuerst durch längere Zeit hindurch mit Alkohol, dem man etwas Eisessig zusetzt; dadurch wird sie von einer geringen Menge eines gelbrothen Farbstoffes befreit, welcher in diesem Lösungsmittel löslich ist. Hiebei geht aber auch ein beträchtlicher Theil der Substanz *A* selbst in Lösung, so dass diese Art der Reinigung einen grossen

Substanzverlust bedingte. Löst man nun den graugefärbten Rückstand in Kalilauge und säuert mit Salzsäure an, so wird die Substanz in amorphen schmutzigen Flocken gefällt. Wenn man aber ihre alkalische Lösung in sehr stark verdünntem, kochend heissem Zustande mit einem Überschuss von Salzsäure versetzt und dann längere Zeit ruhig stehen lässt, so scheidet sie sich in Form von schwach bräunlichen feinen Krystallnadeln ab.

Da in Folge der geringen Quantität dieser Ausscheidung an eine völlige Reinigung nicht gedacht werden konnte, so beschränkte ich mich darauf, eine Reihe von Reactionen durchzuführen, um wenigstens im Allgemeinen eine Idee von der Natur dieser Substanz zu bekommen.

Entscheidend war nun ihr Verhalten beim Erhitzen im Röhrchen mit Kalk. Es entwickelte sich nämlich hiebei ein Geruch, welcher von dem des Nitrobenzols nicht zu unterscheiden war!

Der Rest der Substanz wurde nun mit Zink und Salzsäure reducirt und das hiebei erhaltene Product ebenfalls mit Kalk geglüht. Es entstand ein Destillat, das den charakteristischen Geruch des Anilins zeigte und durch Chlorkalklösung violett gefärbt wurde.

Die Substanz *A* ist daher eine Carbonsäure des Nitrobenzols.

Ihre schwere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln (mit Ausnahme der Alkalien) und die geringe Neigung zur Krystallisation müssen auf die Beimengung des bereits erwähnten gelbrothen Farbstoffes zurückgeführt werden.

Während also bei der Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in saurer Lösung unter Zerstörung des Pyridinringes ein Derivat des Nitrobenzols entsteht, verläuft sie, wenn sie in alkalischer Lösung vorgenommen wird, in zwei verschiedenen Richtungen, indem einmal unter Bildung von Chinolinsäure der Benzolkern, das andere Mal, unter Bildung einer Carbonsäure des Nitrobenzols, der Pyridinring zerstört wird.

Um zu sehen, ob der Verlauf der Oxydation auch von der Natur der substituirenden Gruppe beeinflusst wird, wurde noch folgender Versuch angestellt:

Oxydation der *p*-Chinolinsulfosäure in alkalischer Lösung.

Diese geschah in ganz derselben Weise wie bei der entsprechenden Carbonsäure.

Gleich Anfangs zeigte sich nun, dass die Oxydation in anderer Weise vor sich geht. Während bei der Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure erst nach Zugabe der Hälfte des Oxydationsmittels Braunsteinausscheidung eintrat, geschah dies hier schon, nachdem nur ein Zehntel des zur Oxydation genommenen Permanganats zur Anwendung kam. Überhaupt liess sich die erstere viel leichter oxydiren.

Als nach beendigter Oxydation vom Braunstein filtrirt und mit Schwefelsäure versetzt wurde, trat keine gallertige Ausscheidung wie bei der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure ein.

Nachdem der ausgeschiedene Braunstein frei von organischer Substanz war, wurde bloss die Lösung einer näheren Untersuchung unterzogen.

Zu diesem Zwecke wurde sie mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und am Wasserbad auf ein kleines Volum gebracht. Hiebei schied sich ein Theil des in Lösung befindlichen Kaliumsulfats ab.

Es wurde filtrirt und das noch in Lösung befindliche Kaliumsulfat durch Alkohol gefällt. Hiebei zeigte sich aber, dass auch ein Theil der organischen Substanz mitgefällt wird. Durch oftmaliges fractionirtes Krystallisiren konnten aus dieser Fällung zwei organische Substanzen isolirt werden: die eine erwies sich als Oxalsäure, die zweite, welche in sehr geringer Menge vorhanden war, zeigte das bereits oben beschriebene Verhalten der Substanz *A*.

Die Mutterlauge der Fällung mit Alkohol enthielt neben unveränderter *p*-Chinolinsulfosäure eine höchst geringe Menge von Chinolinsäure, die durch die Löslichkeit, den Habitus, den Schmelzpunkt (226—227° C.) durch die Eisenvitriolreaction und durch das Glühen mit Kalk als solche erkannt wurde.

Bei der Oxydation der *p*-Chinolinsulfosäure in alkalischer Lösung wurde daher als Reactionsproduct Oxalsäure, ferner in sehr geringer Menge Chinolinsäure und die Substanz *A*, neben unveränderter Sulfosäure, nachgewiesen.

Aus den Resultaten der mitgetheilten Versuche lassen sich nun nachstehende Folgerungen ziehen:

1. Die im Benzolkern substituirten Derivate des Chinolins, sowie auch dieses selbst, geben nicht unter allen Umständen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Chinolinsäure. So gibt, in concentrirt schwefelsaurer Lösung oxydirt, weder die *a*-Chinolinbenzcarbonsäure, noch das *p*-Toluchinolin und die demselben entsprechende Carbonsäure Chinolinsäure. Das *p*-Toluchinolin und die *p*-Chinolinbenzcarbonsäure geben auch unter anderen Umständen, bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung, keine Chinolinsäure.

2. Der Verlauf der Oxydation ist verschieden, je nach den Bedingungen, unter welchen sie vorgenommen wird.

Am eclatantesten zeigt sich dies beim Chinolin selbst, welches bei der Oxydation in concentrirt schwefelsaurer Lösung Chinolinsäure, bei jener in verdünnt schwefelsaurer Lösung *m*-Chinolinbenzcarbonsäure gibt.

3. Der Verlauf der Oxydation von im Benzolkern substituirten Chinolinderivaten hängt ferner von der Stellung der substituirenden Gruppen ab. Denn während bei der Oxydation in concentrirt schwefelsaurer Lösung aus *o*-Chinolinbenzcarbonsäure eine allerdings geringe Menge von Chinolinsäure gebildet wird, geben die Ana- und Parachinolinbenzcarbonsäure bei derselben Reaction keine Spur dieser Substanz.

4. Der Verlauf der Oxydation hängt schliesslich auch von der Natur der substituirenden Gruppen ab. Denn während die Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in alkalischer Lösung sehr leicht und vollständig unter Bildung von Chinolinsäure und einer Carbonsäure des Nitrobenzols verläuft, kann die entsprechende Sulfosäure, trotz einem kleinen Überschusse an Oxydationsmittel, nicht vollständig oxydirt werden, da hier die Oxydation nur unter tieferem Eingriff in das Molekül — wie die reichliche Bildung von Oxalsäure beweist — vor sich geht.

Die Untersuchung wird nicht fortgesetzt.

XIV. SITZUNG VOM 11. JUNI 1891.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Construction der Polargruppen" (II. Mittheilung), und
2. „Über die Formen fünfter Ordnung auf der cubischen Raumcurve", beide Arbeiten von Herrn Emil Waelsch, Privatdocenten an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
3. „Über einen neuen Kapselbacillus *(Bac. capsulatus mucosus)*", Arbeit aus dem Institute für allgemeine und experimentelle Pathologie an der k. k. Universität in Graz von Dr. Moriz Fasching.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner übergibt eine Abhandlung, betitelt: „Über einige neue und seltene Reptilien und Amphibien".

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus überreicht die Fortsetzungen des von ihm herausgegebenen Werkes: „Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest", Bd. IX, Heft I (1890) und Heft II (1891).

In diesen Heften findet sich auch die Beschreibung einer neuen Peltidie, *Goniopelte gracilis*, welche im Jahre 1890 von der Expedition S. M. Schiffes „Pola" im östlichen Mittelmeere gefischt worden ist.

ganz so aufgearbeitet, wie dies bei der Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in verdünnt schwefelsaurer Lösung beschrieben wurde.

Auch hier besteht das Reactionsproduct nur aus *p*-Chinolinbenzcarbonsäure und der Substanz *A*.

Nun wurden die Ana- und Orthochinolinbenzcarbonsäure und das Chinolin selbst auf dieselbe Weise oxydirt und geschah auch die Aufarbeitung der Reactionsproducte ganz so wie eben beschrieben.

Oxydation der *α*-Chinolinbenzcarbonsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung.

Im Reactionsproducte wurde nur das Vorhandensein unveränderter *a*-Chinolinbenzcarbonsäure nachgewiesen. Es entstand keine Chinolinsäure und wurde auch die Bildung der Substanz *A* nicht beobachtet.

Oxydation von *o*-Chinolinbenzcarbonsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung.

Das Reactionsproduct enthielt zwei Substanzen, die durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Silbersalze in Wasser getrennt werden konnten.

Aus dem leichter löslichen Silbersalz wurde eine Säure in Form von weissen feinen Nadeln erhalten, welche bei 185° C. (uncorr.) schmilzt und im Röhrchen mit Kalk erhitzt den charakteristischen Geruch des Chinolins gibt. Sie ist daher unveränderte *o*-Chinolinbenzcarbonsäure, wie auch aus dem Verhalten ihres Ammonsalzes gegen Eisenvitriol hervorgeht. Versetzt man nämlich die mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung dieser Substanz mit einer Lösung von Eisenvitriol, so färbt sie sich dunkelroth und scheidet sich nach einiger Zeit ein purpurrother Niederschlag ab, wobei die rothe Farbe der Flüssigkeit verblasst.

Aus dem schwerer löslichen Silbersalz erhielt ich eine Säure, die bei 222—225° C. (uncorr.) schmilzt, im Röhrchen mit Kalk erhitzt Pyridingeruch gibt und deren Lösung sich, mit Eisenvitriollösung versetzt, blutroth färbt.

Diese letztere Substanz ist daher Chinolinsäure.

Bei der Oxydation von *o*-Chinolinbenzcarbonsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung entsteht daher Chinolinsäure. Die Substanz *A* wurde nicht gebildet.

Oxydation von Chinolin in concentrirt schwefelsaurer Lösung.

Wie zu erwarten war, entstand hiebei Chinolinsäure, und zwar in relativ guter Ausbeute, trotzdem sich ein Theil des Chinolins der Oxydation entzogen hatte.

Aus den bisher mitgetheilten Versuchen folgt daher, dass sich von den der Oxydation unterworfenen Körpern nur die *o*-Chinolinbenzcarbonsäure dem Chinolin analog verhält, indem sie so wie dieses Chinolinsäure, allerdings in weit geringerer Menge, liefert.

Dass es nicht in allen Fällen gleichgiltig ist, ob man die Oxydation in verdünnt schwefelsaurer Lösung oder in concentrirt schwefelsaurer Lösung, also bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von Wasser vor sich gehen lässt, beweist der folgende Versuch.

Oxydation von Chinolin in verdünnt schwefelsaurer Lösung.

Es wurde geradeso operirt, wie bei der ersten Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure angegeben worden ist (siehe oben); auch die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschah in analoger Weise.

Neben unverändertem Chinolin wurde nur eine krystallisirte Substanz gewonnen. Dieselbe war mit einer sehr geringen Menge einer anderen, welche viel Ähnlichkeit mit der als Substanz *A* bezeichneten zeigte, verunreinigt. Durch vielfaches Umkrystallisiren aus Wasser wurde nun die erstgenannte in Form von weissen feinen Nädelchen erhalten, die meist büschelförmig gruppirt waren.

Diese Substanz zeigt sauren Charakter, ist in heissem Wasser leicht löslich und gibt, im Röhrchen mit Kalk geglüht, Chinolingeruch.

Substanzverlust bedingte. Löst man nun den graugefärbten Rückstand in Kalilauge und säuert mit Salzsäure an, so wird die Substanz in amorphen schmutzigen Flocken gefällt. Wenn man aber ihre alkalische Lösung in sehr stark verdünntem, kochend heissem Zustande mit einem Überschuss von Salzsäure versetzt und dann längere Zeit ruhig stehen lässt, so scheidet sie sich in Form von schwach bräunlichen feinen Krystallnadeln ab.

Da in Folge der geringen Quantität dieser Ausscheidung an eine völlige Reinigung nicht gedacht werden konnte, so beschränkte ich mich darauf, eine Reihe von Reactionen durchzuführen, um wenigstens im Allgemeinen eine Idee von der Natur dieser Substanz zu bekommen.

Bemerkenswerth war nun ihr Verhalten beim Erhitzen im Röhrchen mit Kalk. Es entwickelte sich nämlich hiebei ein Geruch, welcher von dem des Nitrobenzols nicht zu unterscheiden war.

Der Rest der Substanz wurde nun mit Zink und Salzsäure reducirt und das hiebei erhaltene Product ebenfalls mit Kalk geglüht. Es entstand ein Destillat, das den charakteristischen Geruch des Anilins zeigte und durch Chlorkalklösung violett gefärbt wurde.

Die Substanz ist also eine Carbonsäure des Nitrobenzols.

Ihre schwere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme der Alkalien, und die geringe Neigung zur Krystallisation müssen auf die Verunreinigung des bereits erwähnten gelbrothen Farbstoffes zurückgeführt werden.

Während also bei der Oxydation der p-Chinolinbenzcarbonsäure in saurer Lösung unter Zerstörung des Pyridinringes ein Derivat des Nitrobenzols entsteht, verläuft sie, wenn sie in alkalischer Lösung vorgenommen wird, in zwei verschiedenen Richtungen, indem einmal unter Bildung von Chinolinsäure der Benzolkern, das andere Mal, unter Bildung einer Carbonsäure des Nitrobenzols, der Pyridinring zerstört wird.

Um zu sehen, ob der Verlauf der Oxydation auch von der Natur der substituirenden Gruppe beeinflusst wird, wurde noch folgender Versuch angestellt:

Oxydation der p-Chinolinsulfosäure in alkalischer Lösung.

Diese geschah in ganz derselben Weise wie bei der entsprechenden Carbonsäure.

Gleich Anfangs zeigte sich nun, dass die Oxydation in anderer Weise vor sich geht. Während bei der Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure erst nach Zugabe der Hälfte des Oxydationsmittels Braunsteinausscheidung eintrat, geschah dies hier schon, nachdem nur ein Zehntel des zur Oxydation genommenen Permanganats zur Anwendung kam. Überhaupt liess sich die erstere viel leichter oxydiren.

Als nach beendigter Oxydation vom Braunstein filtrirt und mit Schwefelsäure versetzt wurde, trat keine gallertige Ausscheidung wie bei der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure ein.

Nachdem der ausgeschiedene Braunstein frei von organischer Substanz war, wurde bloss die Lösung einer näheren Untersuchung unterzogen.

Zu diesem Zwecke wurde sie mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und am Wasserbad auf ein kleines Volum gebracht. Hiebei schied sich ein Theil des in Lösung befindlichen Kaliumsulfats ab.

Es wurde filtrirt und das noch in Lösung befindliche Kaliumsulfat durch Alkohol gefällt. Hiebei zeigte sich aber, dass auch ein Theil der organischen Substanz mitgefällt wird. Durch oftmaliges fractionirtes Krystallisiren konnten aus dieser Fällung zwei organische Substanzen isolirt werden: die eine erwies sich als Oxalsäure, die zweite, welche in sehr geringer Menge vorhanden war, zeigte das bereits oben beschriebene Verhalten der Substanz *A*.

Die Mutterlauge der Fällung mit Alkohol enthielt neben unveränderter *p*-Chinolinsulfosäure eine höchst geringe Menge von Chinolinsäure, die durch die Löslichkeit, den Habitus, den Schmelzpunkt (226—227° C.) durch die Eisenvitriolreaction und durch das Glühen mit Kalk als solche erkannt wurde.

Bei der Oxydation der *p*-Chinolinsulfosäure in alkalischer Lösung wurde daher als Reactionsproduct Oxalsäure, ferner in sehr geringer Menge Chinolinsäure und die Substanz *A*, neben unveränderter Sulfosäure, nachgewiesen.

Aus den Resultaten der mitgetheilten Versuche lassen sich nun nachstehende Folgerungen ziehen:

1. Die im Benzolkern substituirten Derivate des Chinolins, sowie auch dieses selbst, geben nicht unter allen Umständen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Chinolinsäure. So gibt, in concentrirt schwefelsaurer Lösung oxydirt, weder die *a*-Chinolinbenzcarbonsäure, noch das *p*-Toluchinolin und die demselben entsprechende Carbonsäure Chinolinsäure. Das *p*-Toluchinolin und die *p*-Chinolinbenzcarbonsäure geben auch unter anderen Umständen, bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung, keine Chinolinsäure.

2. Der Verlauf der Oxydation ist verschieden, je nach den Bedingungen, unter welchen sie vorgenommen wird.

Am eclatantesten zeigt sich dies beim Chinolin selbst, welches bei der Oxydation in concentrirt schwefelsaurer Lösung Chinolinsäure, bei jener in verdünnt schwefelsaurer Lösung *m*-Chinolinbenzcarbonsäure gibt.

3. Der Verlauf der Oxydation von im Benzolkern substituirten Chinolinderivaten hängt ferner von der Stellung der substituirenden Gruppen ab. Denn während bei der Oxydation in concentrirt schwefelsaurer Lösung aus *o*-Chinolinbenzcarbonsäure eine allerdings geringe Menge von Chinolinsäure gebildet wird, geben die Ana- und Parachinolinbenzcarbonsäure bei derselben Reaction keine Spur dieser Substanz.

4. Der Verlauf der Oxydation hängt schliesslich auch von der Natur der substituirenden Gruppen ab. Denn während die Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in alkalischer Lösung sehr leicht und vollständig unter Bildung von Chinolinsäure und einer Carbonsäure des Nitrobenzols verläuft, kann die entsprechende Sulfosäure, trotz einem kleinen Überschusse an Oxydationsmittel, nicht vollständig oxydirt werden, da hier die Oxydation nur unter tieferem Eingriff in das Molekül — wie die reichliche Bildung von Oxalsäure beweist — vor sich geht.

Die Untersuchung wird nicht fortgesetzt.

XIV. SITZUNG VOM 11. JUNI 1891.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Construction der Polargruppen" (II. Mittheilung), und
2. „Über die Formen fünfter Ordnung auf der cubischen Raumcurve", beide Arbeiten von Herrn Emil Waelsch, Privatdocenten an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
3. „Über einen neuen Kapselbacillus *(Bac. capsulatus mucosus)*", Arbeit aus dem Institute für allgemeine und experimentelle Pathologie an der k. k. Universität in Graz von Dr. Moriz Fasching.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner übergibt eine Abhandlung, betitelt: „Über einige neue und seltene Reptilien und Amphibien".

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus überreicht die Fortsetzungen des von ihm herausgegebenen Werkes: „Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest", Bd. IX, Heft I (1890) und Heft II (1891).

In diesen Heften findet sich auch die Beschreibung einer neuen Peltidie, *Goniopelte gracilis*, welche im Jahre 1890 von der Expedition S. M. Schiffes „Pola" im östlichen Mittelmeere gefischt worden ist.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Bern von Prof. St. v. Kostanecki und E. Schmidt: „Über das Gentisin". (II. Mittheilung.)

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht zwei Abhandlungen von Dr. Maximilian Sternberg:

1. „Die Hemmung, Ermüdung und Bahnung der Sehnenreflexe im Rückenmarke."
2. „Über die Beziehung der Sehnenreflexe zum Muskeltonus."

Über das Gentisin

(II. Mittheilung)

von

St. v. Kostanecki und **E. Schmidt.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bern.

In der von dem Einen von uns vor Kurzem vorgelegten Mittheilung über denselben Gegenstand wurde das Gentiseïn beschrieben, welches durch Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Gentisin entsteht. Um nun die damals ausgesprochene Ansicht, dass das Gentisin ein Methyläther des Gentiseïns ist, zu beweisen, haben wir es unternommen, sowohl das Gentisin als auch das Gentiseïn zu methyliren, in der Hoffnung, von beiden Körpern zu demselben Gentiseïntrimethyläther zu gelangen. Der Versuch hat insofern der Erwartung entsprochen, als wir aus beiden Substanzen dasselbe Endproduct erhalten haben, wodurch die Auffassung des Gentisins als Gentiseïnmonomethyläther bewiesen ist; indessen erwies sich das methylirte Product nicht als der erwartete Trimethyl-, sondern als ein Dimethyläther des Gentiseïns.

Gentiseïndimethyläther (Gentisinmonomethyläther),
$C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2(OH)$.

Die Methylirung des Gentisins geschah folgendermassen: Ein Molekül Gentisin wurde mit zwei Molekülen Kalihydrat und etwas mehr als zwei Molekülen Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung einige Stunden lang im Rohre auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bildete eine gelbe Krystallmasse, welche wir, um sie von unangegriffenem Gentisin zu befreien, mit warmer,

Aus den Resultaten der mitgetheilten Versuche lassen sich nun nachstehende Folgerungen ziehen:

1. Die im Benzolkern substituirten Derivate des Chinolins, sowie auch dieses selbst, geben nicht unter allen Umständen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Chinolinsäure. So gibt, in concentrirt schwefelsaurer Lösung oxydirt, weder die *a*-Chinolinbenzcarbonsäure, noch das *p*-Toluchinolin und die demselben entsprechende Carbonsäure Chinolinsäure. Das *p*-Toluchinolin und die *p*-Chinolinbenzcarbonsäure geben auch unter anderen Umständen, bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung, keine Chinolinsäure.

2. Der Verlauf der Oxydation ist verschieden, je nach den Bedingungen, unter welchen sie vorgenommen wird.

Am eclatantesten zeigt sich dies beim Chinolin selbst, welches bei der Oxydation in concentrirt schwefelsaurer Lösung Chinolinsäure, bei jener in verdünnt schwefelsaurer Lösung *m*-Chinolinbenzcarbonsäure gibt.

3. Der Verlauf der Oxydation von im Benzolkern substituirten Chinolinderivaten hängt ferner von der Stellung der substituirenden Gruppen ab. Denn während bei der Oxydation in concentrirt schwefelsaurer Lösung aus *o*-Chinolinbenzcarbonsäure eine allerdings geringe Menge von Chinolinsäure gebildet wird, geben die Ana- und Parachinolinbenzcarbonsäure bei derselben Reaction keine Spur dieser Substanz.

4. Der Verlauf der Oxydation hängt schliesslich auch von der Natur der substituirenden Gruppen ab. Denn während die Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in alkalischer Lösung sehr leicht und vollständig unter Bildung von Chinolinsäure und einer Carbonsäure des Nitrobenzols verläuft, kann die entsprechende Sulfosäure, trotz einem kleinen Überschusse an Oxydationsmittel, nicht vollständig oxydirt werden, da hier die Oxydation nur unter tieferem Eingriff in das Molekül — wie die reichliche Bildung von Oxalsäure beweist — vor sich geht.

Die Untersuchung wird nicht fortgesetzt.

XIV. SITZUNG VOM 11. JUNI 1891.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Construction der Polargruppen" (II. Mittheilung), und
2. „Über die Formen fünfter Ordnung auf der cubischen Raumcurve", beide Arbeiten von Herrn Emil Waelsch, Privatdocenten an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
3. „Über einen neuen Kapselbacillus *(Bac. capsulatus mucosus)*", Arbeit aus dem Institute für allgemeine und experimentelle Pathologie an der k. k. Universität in Graz von Dr. Moriz Fasching.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner übergibt eine Abhandlung, betitelt: „Über einige neue und seltene Reptilien und Amphibien".

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus überreicht die Fortsetzungen des von ihm herausgegebenen Werkes: „Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest", Bd. IX, Heft I (1890) und Heft II (1891).

In diesen Heften findet sich auch die Beschreibung einer neuen Peltidie, *Goniopelte gracilis*, welche im Jahre 1890 von der Expedition S. M. Schiffes „Pola" im östlichen Mittelmeere gefischt worden ist.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Bern von Prof. St. v. Kostanecki und E. Schmidt: „Über das Gentisin“. (II. Mittheilung.)

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht zwei Abhandlungen von Dr. Maximilian Sternberg:

1. „Die Hemmung, Ermüdung und Bahnung der Sehnenreflexe im Rückenmarke.“
2. „Über die Beziehung der Sehnenreflexe zum Muskeltonus.“

Über das Gentisin

(II. Mittheilung)

von

St. v. Kostanecki und **E. Schmidt.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bern.

In der von dem Einen von uns vor Kurzem vorgelegten Mittheilung über denselben Gegenstand wurde das Gentiseïn beschrieben, welches durch Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Gentisin entsteht. Um nun die damals ausgesprochene Ansicht, dass das Gentisin ein Methyläther des Gentiseïns ist, zu beweisen, haben wir es unternommen, sowohl das Gentisin als auch das Gentiseïn zu methyliren, in der Hoffnung, von beiden Körpern zu demselben Gentiseïntrimethyläther zu gelangen. Der Versuch hat insofern der Erwartung entsprochen, als wir aus beiden Substanzen dasselbe Endproduct erhalten haben, wodurch die Auffassung des Gentisins als Gentiseïnmonomethyläther bewiesen ist; indessen erwies sich das methylirte Product nicht als der erwartete Trimethyl-, sondern als ein Dimethyläther des Gentiseïns.

Gentiseïndimethyläther (Gentisinmonomethyläther), $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2(OH)$.

Die Methylirung des Gentisins geschah folgendermassen: Ein Molekül Gentisin wurde mit zwei Molekülen Kalihydrat und etwas mehr als zwei Molekülen Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung einige Stunden lang im Rohre auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bildete eine gelbe Krystallmasse, welche wir, um sie von unangegriffenem Gentisin zu befreien, mit warmer,

verdünnter Natronlauge behandelten. Der grösste Theil blieb hiebei ungelöst und erwies sich als das Alkalisalz einer neuen Verbindung, welche durch Übergiessen des gelben Salzes mit verdünnter Salzsäure als schwach gelb gefärbte Masse erhalten wurde. Zur Reinigung eignet sich mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig, in dem der neue Körper leicht löslich ist. Wir erhielten hiebei breite, hellgelb gefärbte Nadeln, welche bei 167° schmolzen und bei der Analyse die einem monomethylirten Gentisin entsprechenden Zahlen lieferten.

0·2440 *g* Substanz gaben 0·5926 *g* CO_2 und 0·0990 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_5$
C......	66·23%	66·17%
H......	4·54	4·41

Der Gentisinmethyläther ist in Alkohol schwer löslich. Mit Natriumamalgam liefert er keine Reaction, wodurch er sich sowohl vom Gentisin, als auch vom Gentiseïn unterscheidet. Sehr charakteristisch für diese Verbindung sind die schwer löslichen Alkalisalze, welche durch Zusatz von verdünntem Alkali zu einer alkoholischen Lösung des Äthers als intensiv gelbe Niederschläge erhalten werden.

Dieses Verhalten entspricht der bereits ausgedrückten Vermuthung, dass das Gentisin ein Xanthonderivat ist. Auch bei den Oxyxanthonen, welche nur ein Hydroxyl enthalten, sind äusserst schwer lösliche Alkalisalze von Michael[1] beobachtet worden. So beim *m*-Oxyxanthon (Salicylresorcinäther) und beim *m*-Oxytoluxanthon (Salicylresorcinäther).

Ganz dasselbe Product wie aus dem Gentisin erhielten wir auch durch Methylirung des Gentiseïns, welche unter denselben Bedingungen wie beim Gentisin ausgeführt wurde.

Die methylirten Verbindungen lieferten dieselben schwer löslichen Alkalisalze, besassen den gleichen Schmelzpunkt und gaben beim Acetyliren völlig identische Monoacetylproducte.

---

[1] American chemical Journal, 5, 91.

Acetylgentiseïndimethyläther, $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2(OCOCH_3)$.

Zum Acetyliren benützten wir Essigsäureanhydrid und entwässertes Natriumacetat. Das erhaltene Acetylproduct krystallisirte aus Alkohol, von dem es in der Hitze leicht aufgenommen wurde, in blendend weissen, zu Gruppen vereinigten Nadeln. Dieselben schmolzen bei 189° und lieferten bei der Analyse gut mit der Theorie stimmende Zahlen.

Acetylgentisinmonomethyläther:

0·2190 *g* Substanz gaben 0·5221 *g* CO_2 und 0·0927 *g* H_2O.

Acetylgentiseïndimethyläther:

0·2182 *g* Substanz gaben 0·5205 *g* CO_2 und 0·0950 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{14}O_7$
C	65·02	65·06%	64·97%
H	4·70	4·83	4·46

Das Verhalten des Gentiseïns beim Methyliren, wobei nicht alle Hydroxyle durch Methylgruppen ersetzt werden, erinnert in hohem Grade an das Quercetin, welches nach den Angaben von Herzig gleichfalls mehr Acetyl- als Methylgruppen aufnimmt. Es wurde bereits in der ersten Mittheilung über das Gentisin betont, dass das Gentiseïn eine Reihe von Eigenschaften mit den in der Natur vorkommenden gelben Farbstoffen theilt. Mit keinem derselben tritt die Ähnlichkeit so stark hervor, wie mit dem allerdings am ausführlichsten untersuchten Quercetin. Nicht nur die Lösungsverhältnisse, der Krystallwassergehalt, die farblose Acetylverbindung, sondern auch das bemerkenswerthe Verhalten beim Methyliren sind bei beiden Verbindungen ganz ähnlich. Vor allem aber sind die schwer löslichen Alkalisalze der Methyläther charakteristisch. Allerdings gibt Herzig an, dass das Kaliumsalz des Quercetinhexamethyläthers alles Kali an Alkohol oder Wasser abgibt. Das Natriumsalz des Gentiseïndimethyläthers ist hingegen beständiger. Dasselbe behält nämlich auch beim Kochen mit Wasser seine intensiv gelbe Farbe, gerade so wie das Natriumsalz des *m*-Oxyxanthons.

Über die Stellung der drei Hydroxyle im Gentiseïn könnte man sich auf Grund der von Hlasiwetz und Habermann bei der Kalischmelze der Verbindung erhaltenen Spaltungsproducte eine Vorstellung machen. Da diese Forscher die Bildung von Phloroglucin und von Hydrochinoncarbonsäure dabei nachgewiesen haben, so könnte dem Gentiseïn die Formel

O
OH OH
CO OH

entsprechen.

So verlockend aber auch diese Vermuthung sein mag, sprechen doch gewichtige Gründe gegen die obige Constitutionsformel des Gentiseïns. Das Gentiseïn färbt nämlich gebeizte Stoffe an, dürfte also zwei Hydroxyle in der Orthostellung enthalten, was nach der obigen Formel nicht der Fall wäre. Die Annahme, dass bei den Oxyxanthonen die für die phenolartigen Farbstoffe aufgestellte Regelmässigkeit im Färben nicht stattfindet, ist nach den bisher bekannten Thatsachen unwahrscheinlich. Da im hiesigen Laboratorium eine vereinfachte Darstellungsweise dieser Körper vor einiger Zeit gefunden worden ist, so wurde eine Reihe neuer Oxyxanthone gewonnen und auf ihr Färbevermögen untersucht. Hiebei wurde constatirt, dass alle diese Körper, wenn sie nicht zwei Hydroxyle in der Orthostellung enthalten, gebeizte Baumwolle nicht anfärben.

Dasselbe findet auch bei den mit den Oxyxanthonen nahe verwandten Oxyketonen statt.

Durch die Güte des Herrn Prof. Nencki ist uns eine Anzahl von Vertretern dieser letzteren Körperclasse zur Verfügung gestellt worden. Ohne die einzelnen Oxyketone hier aufzuzählen, mag die Angabe genügen, dass für alle von Nencki und seinen Schülern dargestellten Oxyketone die oben erwähnte Regelmässigkeit ohne eine einzige Ausnahme gilt.

Selbst bei den Oxycumarinen, welche das Chromophor CO nicht direct an den Benzolring gebunden enthalten, wurde von Herrn v. Tobel im hiesigen Laboratorium dasselbe Verhalten

beobachtet. Dieselben sind beizenziehende Farbstoffe, wenn sie zwei Hydroxyle in der Orthostellung enthalten. Das Asculetin und das Daphnetin färben gebeizte Stoffe, wenn auch schwach, so doch unverkennbar an. Dagegen vermögen die mittelst Hydrochinon, Resorcin und Phloroglucin nach der Pechmann'schen Synthese dargestellten Oxycumarine keine Färbungen auf Beizen zu erzeugen.

Es erscheint vielleicht auffallend, dass man den Farbstoffcharakter der Oxyketone und der Oxycumarine bis vor Kurzem übersehen hat. Dies findet aber darin seine Erklärung, dass viele Oxyketone und Oxycumarine vollständig farblos sind. Es war ja lange Zeit fraglich, ob eine einzige Ketongruppe noch als Chromophor functioniren könnte. Eine solche Frage lässt sich heute leicht entscheiden. In der Überführung des fraglichen Körpers in das orthodihydroxylirte Derivat liegt eine Methode vor, um sicher festzustellen, ob jener Körper die Rolle eines Chromogens übernehmen könne oder nicht.

XV. SITZUNG VOM 18. JUNI 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft III—IV (März-April 1891) des XII. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Herr Dr. Franz Ritter v. Haberler, Hof- und Gerichts-Advocat in Wien, übermittelt im Auftrage Sr. k. und k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, das Werk: Die Insel Menorca. II. Specieller Theil. Sonderabdruck aus dem Werke „Die Balearen". In Wort und Bild geschildert (1890).

Die Apostolische Nuntiatur in Wien übermittelt im Auftrage Sr. Heiligkeit des Papstes Leo XIII. das Werk „Pubblicazioni della Specola Vaticana". (Fascicolo I, 1891.)

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Herr Dr. J. Jahn in Wien übersendet folgende Mittheilung: „Über die in den nordböhmischen Pyropensanden vorkommenden Versteinerungen der Teplitzer und Priesener Schichten".

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung des Herrn Stefan Markovits, welche den Titel führt: „Experimente über die Reibung zwischen Öl und Luft".

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: „Über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin und das Isochinin".

Der Secretär legt einen von Herrn Gejza v. Bukowski eingesendeten Reisebericht aus dem Seengebiete des südwestlichen Kleinasien vor.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. VII. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XVI. SITZUNG VOM 2. JULI 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—II (Jänner-Februar 1891), Abth. II. a. und das Heft I—IV (Jänner-April 1891), Abth. II. b. des 100. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das V. Heft (Mai 1891) des 12. Bandes der Monatshefte für Chemie und die gedruckte Ausgabe der diesjährigen Feierlichen Sitzung vor.

Die Nachricht von dem Ableben des wirklichen Mitgliedes der kaiserl. Akademie, Herrn Hofrath Dr. Ernst Ritter v. Birk, emerit. Vorstandes der k. k. Hofbibliothek in Wien, wurde in der ausserordentlichen Classensitzung vom 27. Mai d. J. zur Kenntniss genommen und das Beileid über diesen Verlust von den anwesenden Mitgliedern ausgedrückt.

Dem Beileide über das Ableben des Ehrenmitgliedes dieser Classe im Auslande, Herrn geheimen Rath und Professor Dr. Wilhelm Eduard Weber in Göttingen, wurde in der Gesammtsitzung der kaiserl. Akademie vom 25. Juni d. J. Ausdruck gegeben.

Das w. M. Herr Hofrath L. K. Schmarda übersendet eine Abhandlung des Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, unter dem Titel: „Genera und Species der Fam. *Phytoptida*“.

Herr H. Hoefer, Professor an der k. k. Bergakademie in Leoben, übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Erdölstudien. I. Mendelejeff's Hypothese und der thierische Ursprung des Erdöles“.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über das Verhalten gesättigter Dämpfe", von Herrn P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
2. „Zur Theorie der biquadratischen Reste", von Dr. Max Mandl, derzeit in Berlin.
3. „Ansichten und Wahrnehmungen in Sachen der Descendenzlehre, insbesondere gegen die Selectionstheorie Darwin's", von Herrn J. Lichtnecker in Wien.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet unter Beischluss einiger hierauf bezüglichen photographischen Abbildungen eine fünfte Mittheilung seiner Beobachtungen über die Reactionen der Carcinome und deren Heilwerth.

Herr Dr. Theodor Gross in Berlin übersendet, bezugnehmend auf seine früheren Mittheilungen einen weiteren Bericht über den Schwefel.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium, welche von dem seither verstorbenen Adjuncten Dr. J. Kachler ausgeführt wurde, betitelt: „Über trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren".

Das w. M. Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Dr. Jan de Vries in Kampen: „Über räumliche Configurationen, welche sich aus den regelmässigen Polyedern herleiten lassen".

Herr Dr. Gustav Kohn, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Zur Theorie der associirten Formen".

Über Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin und das Isochinin

von

Ed. Lippmann und **F. Fleissner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1891.)

Die Verbindungen von Cinchonin mit drei Molekülen Chlor wie Bromwasserstoffsäure sind zuerst von Zorn[1] dann von Skraup[2] beobachtet und beschrieben worden. Letzterer sprach bereits die Vermuthung aus, dass zwei Moleküle der Säure wie in den sauren Salzen der Chinabasen gebunden seien, dass aber das dritte Molekül der Säure durch Lösung einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome sich an diese angelagert habe.

Chinin verhält sich nach den Versuchen von Königs und Comstock[3] ganz analog dem Cinchonin. Auch hier können Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2\,3HBr$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2\,3HCl$ dargestellt werden. Auch hier sind zwei Moleküle Säure an den Stickstoff getreten, während ein Molekül durch Lösung einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome von diesen letzteren gebunden gedacht werden soll.

Da wir annehmen, dass das Chininmolekül aus zwei Atomcomplexen $CH_3O—C_9H_6N$ und dem hydrirten $C_{10}H_{15}NO$ besteht und erfahrungsgemäss sich weder Chinolin noch seine Derivate in dieser Weise mit Halogensäuren vereinigen, so muss der Eintritt der Chlor- oder Bromwasserstoffsäure im Atomcomplexe

[1] Annalen von Liebig, 8. 201.
[2] J. f. pr. Chemie, [2] 8. Bd.
[3] Berichte, Bd. 20, S. 2519.

$C_{10}H_{15}NO$ erfolgt sein. Nach den grundlegenden Arbeiten von v. Baeyer [1] verhalten sich theilweise hydrirte Säuren, wie die Dihydro- oder Tetrahydroterephtalsäuren, wie gewöhnliche ungesättigte Säuren, wie Zimmt- oder Fumarsäure, indem sie ein Molekül Brom addiren. Dies spricht für die Vermuthung, dass die Anlagerung der Halogenverbindungen im hydrirten Theile erfolgt sei.

Die nachfolgenden Versuche mit Jodwasserstoff wurden in der Voraussetzung unternommen, dass, wie dies durch weiter unten folgende Thatsachen gerechtfertigt wird, der an zwei Kohlenstoffatome gebundene Jodwasserstoff weniger fest gebunden sei, also leichter durch alkoholisches Kali eliminirt werden könne, wie Chlor und Bromwasserstoffsäure. Während sich diese Säuren nur verhältnissmässig schwierig anlagern, erfolgt die Addition der Jodwasserstoffsäure überraschend leicht.

Hydrojodchininjodhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 3HJ$.

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt beim Erwärmen mit einer rauchenden Säure von der Dichte 1·7—1·8. Die zuerst zur Anwendung gebrachte Chininverbindung war das käufliche Chininsulfat von Boeringer & Söhne in Mannheim. Beim geringen Erwärmen mit sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure erfolgt sofort Jodausscheidung, begleitet von Bildung brauner Substanzen.

Zur Darstellung der Chininbase wurde das käufliche Sulfat durch Ammon gefällt und das Ammoniumsulfat durch Waschen entfernt. Bei kleinen Mengen ist das Ausschütteln mit Äther bequem; grössere Quantitäten hingegen können durch Waschen und Absaugen kaum hinreichend rein erhalten werden. Auf alle Fälle muss die Base auf ihren Gehalt an Schwefelsäure geprüft werden, da selbst geringe Mengen derselben die Ausbeute und Reinheit des Jodids sehr beeinträchtigen. Da nun die Darstellung der reinen Base sich etwas umständlich erweist, so haben wir das durch Fällung mit Chlorbaryum dargestellte Chininchlorhydrat verwendet.

Ob nun die Chinabase oder das letztere Product in concentrirter Jodwasserstoffsäure eingetragen werden, in beiden Fällen

---

[1] Berichte, Bd. 19.

erfolgt Lösung; hierauf erwärmt man am Wasserbade; schon nach kurzer Zeit erfolgt die Bildung eines gelben, schweren, krystallinischen Niederschlages, dessen Menge bedeutend zunimmt. Nachdem man 1—2 Stunden in dieser Weise verfahren, wird einige Stunden erkalten gelassen, wo dann bei gut gewählten Verhältnissen der Kolbeninhalt gewöhnlich zu einem Krystallbrei erstarrt, der über Glaswolle filtrirt, mit Jodwasserstoffsäure gewaschen, ein Filtrat liefert, welches auf Zusatz von concentrirter Jodwasserstoffsäure beim weiteren Kochen neue Mengen Jodids fallen lässt.

Zur weiteren Reinigung wird der Niederschlag so lange mit Weingeist gewaschen, bis die freie Säure entfernt ist, dann mit demselben Mittel ausgekocht und erweist sich dann hinreichend rein. Derselbe besteht aus hellgelben Prismen, die sich bei 215° zu zersetzen beginnen und bei 230° unter Aufbrausen schmelzen, in kaltem Wasser schwer, in heissem dagegen nur unter Zersetzung leichter löslich sind. Alkohol löst nur wenig, kann aber doch zum Krystallisiren dieser Verbindung dienen.

0·4400 *g* gaben, mit Silbernitrat und Salpetersäure zersetzt, 0·4404 *g* Jodsilber.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2 3HJ$	Gefunden
J	53·81	54·06.

Hydrojodchinin. Man reibt die vorher beschriebene Verbindung mit verdünntem Ammon, bis der Geruch des letzteren bleibend ist. Man erhält eine weisse krystallinische Masse, welche mit Äther ausgeschüttelt wird. Dieser wird mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdestilliren desselben hinterbleibt eine amorphe opake Substanz, die in wenig Benzol gelöst und durch Eingiessen in Petroleumäther gefällt wird. Feine Nädelchen, die bei 95° C. zu erweichen beginnen und später sich zersetzen, die beim Erhitzen mit Silbernitratlösung unter Jodsilberbildung sich vollkommen zersetzen. Wasser löst nichts, dagegen nimmt Alkohol und Äther leicht diese Substanz auf, während Petroleumäther

dieselbe aus den obigen Mitteln fällt.[1] Säuren bilden lösliche Salze, Jodwasserstoff regenerirt das Hydrojodchininjodhydrat.

0·29 *g* gaben, mit Silbersalpeter und Salpetersäure erhitzt, 0·1526 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$
J	28·40	28·09.

Chloroplatinat. Wird eine kalte salzsaure Lösung dieses Jodhydrates mit Platinchlorid gefällt, so erhält man das Platinsalz in hellbraunen Kryställchen, die Krystallwasser enthalten.

0·594 *g* verloren bei 105° C. getrocknet 0·0245 *g* Wasser.
0·5695 *g* der wasserfreien Substanz hinterliessen beim Glühen 0·1271 *g* Platin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ+PtCl_6H_2+2H_2O$
H_2O...	4·01	4·12
Pt	22·31	22·56.[2]

Hydrojodapochinin. Entsteht, wenn das Hydrojodchininjodhydrat mit rauchender, bei 0° C. gesättigter Jodwasserstoffsäure unter Druck einige Stunden bei 100° C. erhitzt wird. Das Jodid, welches sich anfangs nicht löst, verschwindet allmälig unter Abscheidung von Jodmethyl. Beim Erkalten krystallisirt das Hydrojodapochininjodhydrat $C_{19}H_{22}N_2O_2\,3HJ$ in gelben undeutlichen Krystallen, welche aus Weingeist umkrystallisirt sich bei 120° zu verfärben beginnen und bei 237° unter starker Zersetzung schmelzen.

0·285 *g* Jodverbindung gaben mit Höllenstein und Salpetersäure erhitzt 0·2919 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2\,3HJ$
J	55·25	54·89.

Die Verbindung ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, fällt beim Erkalten amorph und wird aus ersterem durch über-

[1] Die wasserfreie Substanz ist dagegen in Äther schwieriger löslich.
[2] Auf wasserfreies Salz bezogen.

überschüssige Lauge nicht gefällt. Mit Ammon werden nur zwei Moleküle Säure abgespalten und das Hydrojodapochinin $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ$ gebildet. Dasselbe wurde mit Äther ausgeschüttelt, die getrocknete ätherische Lösung destillirt. Bei genügender Concentration scheidet sich das Hydrojodid in kleinen in Äther schwierig, dagegen leicht in Alkohol löslichen Kryställchen aus.

0·4375 *g* gaben mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure erhitzt 0·2336 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ$
J	28·85	29·03.

Chloroplatinat. Fällt auf Zusatz von Platinchlorid anfangs flockig, geht aber beim Erhitzen in ein braunes schweres Krystallpulver über, welches sehr schwer löslich in heissem Wasser ist. Das lufttrockene Salz hält ein Molekül Krystallwasser zurück.

0·5700 *g* verloren beim Trocknen auf 110° C. 0·0113 *g* Wasser.
0·5587 *g* wasserfreien Salzes gaben geglüht 0·1277 *g* Platin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ+PtCl_6H_2+H_2O$
H_2O ...	1·98	2·08
Pt	22·99	22·85.

Isoapochinin. Wird das Hydrojodapochinin in weingeistiger Lösung längere Zeit bei aufsteigendem Kühler mit Kalihydrat gekocht, so wird Jodkalium ausgeschieden.

Wenn das Product nach einiger Zeit als jodfrei gefunden worden, so wird die durch Ammon in Freiheit gesetzte Base mit Äther ausgeschüttelt. Dieser wird getrocknet, destillirt. Aus dem Rückstand scheidet sich krystallinisch die Apobase $C_{19}H_{22}N_2O_2$ aus. Dieselbe schmilzt bei 176° C., während Hesse's Apochinin bei 160° C. zersetzt wird. Die erstere löst sich wie das Apochinin leicht in verdünnter Lauge. Wir werden auf die weiteren Eigenschaften dieser Base und ihrer Derivate demnächst zurückkommen.

Chloroplatinat. Dasselbe wird erhalten, wenn man eine wässerige Lösung des Isoapochininchlorhydrats mit Platinchlorid fällt. Gelber, körnig krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist.

0·3336 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 105° C. 0·0091 *g* Wasser.

0·3245 *g* wasserfreies Salz gaben beim Glühen 0·0872 *g* Platin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2+PtCl_6H_2+H_2O$
Pt.....	26·90	27·02
H_2O ...	2·72	2·44.

Isochinin.

Während das von Königs und Comstock dargestellte Hydrochlorchinin beim Kochen mit alkoholischem Kali Chinin regenerirt, erhielten wir, als wir das Hydrojodchinin mit demselben Reagenz behandelten, eine mit dem Chinin isomerische Base, die wir als Isochinin bezeichnen und die sich durch ihre Eigenschaften und ihre Salze von dem Chinin und von Hesse's Conchinin wie Chinicin wesentlich unterscheidet.

Man kocht einige Stunden das Hydrojodchinin oder sein Jodhydrat mit dem gleichen Gewicht Ätzkali in weingeistiger Lösung, bis das Product als jodfrei befunden wurde, destillirt den grössten Theil des Alkohols ab und engt die angesäuerte Lösung ein. Dann zersetzt man das Chlorhydrat mit Ammon und schüttelt mit Äther aus. Die ätherische Lösung soll nicht zu concentrirt sein, damit dieselbe beim jetzt folgenden Trocknen mit Chlorcalcium nicht Krystalle ausscheidet.

Nach dem Abdestilliren des getrockneten Äthers scheiden sich oft auch während der Destillation kleine Nädelchen der Base aus, die, aus demselben Mittel umkrystallisirt, mit Äther gewaschen werden.[1] Das Isochinin ist selbst in viel trockenem Äther, sowohl in der Kälte wie in der Wärme schwer löslich, während Chinin bekanntlich in kaltem wie heissem Äther leicht löslich erscheint.

[1] In den Mutterlaugen konnte kein Chinin nachgewiesen werden.

In Weingeist ist das Isochinin zerfliesslich, auch in gewöhnlichem wasserhältigen Äther leichter löslich. Dampft man eine alkoholische oder ätherische Lösung des nicht völlig reinen Productes ein, so bleibt eine zähe gummiartige Masse, die amorph nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Auch aus verdünntem Weingeist konnte das Isochinin in deutlichen kleinen Nadeln erhalten werden.

Obgleich das Alkaloid in Benzol sehr leicht löslich ist, so konnte dieses Lösungsmittel doch nicht mit Vortheil zur Reinigung desselben verwendet werden. Wasser löst in der Siedehitze nur Spuren der Base. Die bekannte Chininreaction mit Chlorwasser und Ammoniak tritt auch beim Isochinin ein. Wenn man die Chinabase in Alkohol löst, Chlorwasser, später Ammon zusetzt, so erhält man eine intensiv smaragdgrüne Färbung. Die Lösungen in verdünnter Schwefelsäure wie Salpetersäure zeigen ausgezeichnete blaue Fluorescenz, die durch Salzsäure, Chlorverbindungen, wie beim Chinin aufgehoben wird. Das neutrale Sulfat der Isobase ist in Wasser leicht löslich, während das schwefelsaure Chinin bekanntlich durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Das Chromat unserer Base konnte nur ölförmig dargestellt werden, während das Chininchromat krystallinisch und schwer löslich erhalten wird.

Der Schmelzpunkt des Isochinins wurde wiederholt bestimmt. Ein wiederholt aus Äther und verdünntem Weingeist umkrystallisirtes Präparat schmolz bei 186° C. (uncorr.), während Hesse neuerdings den Schmelzpunkt des Chinins 174·4—175° C., Lenz 170·4—174·4° C. fanden. Das Thermometer, welches zu dieser Schmelzpunktbestimmung diente, war ein in der physikalischen technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg geprüftes Normalthermometer.

Was die Bestimmung der specifischen Drehung des Isochinins betrifft, so war Prof. Dr. Julius Mauthner, Assistent am hiesigen pathologisch-chemischen Institute, so freundlich, dieselbe auszuführen und mir hierüber Folgendes mitzutheilen:

Das Isochinin ist linksdrehend. Die Bestimmung des Drehungswinkels geschah mit einem von Rothe in Prag gebauten Lippich'schen Halbschattenapparat, dessen Theilung 0·005 Grade ablesen lässt, bei Natriumlicht. Als Lösungsmittel diente Alkohol

von 97 Vol. Proc. Die Temperatur war 27° C. Von der bei 100 bis 110° C. zum constanten Gewicht getrockneten Substanz wurden zwei verschieden concentrirte Lösungen bereitet.

Im Folgenden bedeutet c die Anzahl der Gramme in 100 cm^3 Lösung, l die Länge des Beobachtungsrohres in Decimeter, α den abgelesenen Winkel.

I.

a) $c = 0\cdot9644$ — *b)* $c = 0\cdot9644$

$l = 1$ — $l = 3$

$\alpha = -1\cdot80°$ — $\alpha = -5\cdot41°$

Daraus $[\alpha]_D = -186\cdot6°$. — $[\alpha]_D = -186\cdot9°$

Mittel 186·75.

II.

$v = 3\cdot9936$

$l = 1$

$\alpha = -7\cdot22°$

$[\alpha]_D = -180\cdot8°$.

Wie dies bei den Chinaalkaloiden festgestellt ist, sinkt also auch hier die specifische Drehung mit steigender Concentration.

Hesse fand die specifische Drehung für wasserfreies krystallisirtes Chinin in 97 Vol. Proc. Alkohol —170·5, während die Rechnung —168·49° ergibt.

I. 0·171 g der bei 110° C. getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4647 g Kohlensäure und 0·1203 g Wasser.

II. 0·1528 g lieferten 0·414 g Kohlensäure und 0·1082 g Wasser.

III. 0·2150 g gaben bei 17° C., 756 mm Barometerstand, 16·8 cm^3 feuchtes Stickgas.

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2$
	I.	II.	III.	
C	74·11	73·89	—	74·07
H	7·81	7·86	—	7·40
N	—	—	9·01	8·76.

Der Geschmack des Isochinins und seiner Salze ist intensiv bitter.

Hydrat. Fällt man eine salzsaure Lösung des Isochinins mit Ammon, schüttelt mit Äther aus, lässt diesen an der Luft langsam verdunsten, so scheidet sich das Hydrat in kleinen Nadeln aus.

0·4724 *g* verloren nach vorhergehendem Trocknen im Vacuum bei 100° C. 0·049 *g* Wasser.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2+2H_2O$	Gefunden
H_2O ...	10·00	10·37.

Sulfat. Neutralisirt man das Anhydrid oder Hydrat vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, dass kein Überschuss der Säure vorherrscht, so kann man durch Verdunsten der wässerigen Lösung in zu Büscheln vereinigte Nadeln erhalten, die zum Unterschied von Chininsulfat in Wasser sehr leicht löslich sind.

0·3818 *g* lufttrockenes Sulfat verloren bei 110° C. 0·0724 *g* Wasser und gaben 0·0933 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4+10H_2O$
H_2O.....	18·96	19·43
H_2SO_4...	10·26	10·58

Neutrales Chlorhydrat. Wird erhalten, wenn die Base genau mit Salzsäure neutralisirt und diese Lösung sich selbst überlassen wird. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

0·4561 *g* verloren beim Trocknen 0·0386 *g* H_2O.
0·4175 *g* wasserfreie Substanz gaben beim Fällen mit Silbernitrat 0·1569 *g* Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl+2H_2O$
H_2O...	8·46	9·08.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl$
Cl.....	9·82	9·84.

Saures Salz. Dasselbe bildet sich wenn eine freie Salzsäure enthaltende Lösung der Base verdunstet wird. Es ist in Wasser etwas schwerer löslich wie das vorhergehende neutrale Salz. Da das correspondirende Chininsalz nur durch Überleiten von Salzsäuregas über trockenes Chinin erhalten werden kann, so ist die leichte Bildung dieser Verbindung charakteristisch für die Isobase.

0·1938 *g* der lufttrockenen, auch wasserfreien Substanz lieferten, mit Salpetersäure und Silbernitrat zersetzt, 0·1440 *g* Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2 2HCl$
Cl	18·47	17·88.

Chloroplatinat. Wird eine salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid gefällt, so erhält man einen hellgelben Niederschlag, der krystallinisches Gefüge zeigt. Derselbe wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen, abgesaugt. Da dieser stets wechselnde Mengen Wasser enthielt, so wurde er bei 110° getrocknet.

0·388 *g* gaben 0·4637 *g* Kohlensäure und 0·1313 *g* Wasser.
0·2487 *g* lieferten beim Glühen 0·0656 *g* Platin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2 2HCl + PtCl_4$
C.....	32·59	32·72
H.....	3·76	3·54
Pt	26·37	26·50.

Isochininsilbernitrat. Diese Verbindung entsteht leicht, wenn eine alkoholische Lösung des Isochinins mit einer gleichen von salpetersaurem Silber gefällt wird. Gelatinöse Masse, die beim Erwärmen in ein Haufwerk feiner Nädelchen übergeht, die sich beim Trocknen bei 100° etwas schwärzen.

0·1948 *g* hinterliessen beim Glühen 0·0434 *g* Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_2 + AgNO_3$
Ag....	22·24	21·86.

Das Resumé dieser Abhandlung ist Folgendes:

Rauchende Jodwasserstoffsäure liefert beim Kochen mit Chinin Hydrojodchininjodhydrat, das mit Ätzkali Isochinin mit Ammon Hydrojodchinin gibt. Die Einwirkung von Wasserstoff in statu nascenti auf das letztere Jodid, sowie das Verhalten gegen Silbersalze soll weiters untersucht werden.

Während beim Erhitzen unter Druck mit concentrirter, bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure, unter Methylabspaltung Isoapochinin entsteht, liefert die verdünnte Säure (1·5—1·6) bei 150° eine jodfreie Base, deren weitere Untersuchung, die sich auch auf ihre Derivate erstrecken soll, vorbehalten wird.

Über trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren

von

J. Kachler,

mitgetheilt von **Ad. Lieben.**[1]

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1891.)

Über den im Titel bezeichneten Gegenstand liegen in der chemischen Literatur nur sehr spärliche Angaben vor, die sich meist darauf beschränken, zu constatiren, dass beim Glühen von Silbersalzen metallisches Silber rein oder gemischt mit etwas Kohle zurückbleibt. So ziemlich die einzige Angabe, die in der Richtung, in der sich die folgenden Versuche bewegen, Interesse bietet, stammt aus dem Jahre 1809 und rührt von Chenevix[2] her, welcher angibt, dass essigsaures Silber bei der trockenen Destillation Gasarten (Kohlensäure und Kohlenwasserstoff), höchst reine und concentrirte Essigsäure, kein geistiges neutrales Destillat und als Rückstand 60·51% baumförmiges Silber neben 3·18% Kohle liefert. Auch Liebig und Redtenbacher[3] erwähnen, dass beim Erhitzen von essigsaurem Silber Essigsäure weggeht.

Tilley[4] gibt an, dass önanthylsaures Silber bei der trockenen Destillation ein Öl und einen festen Körper liefert, die beide

---

[1] Die hier mitgetheilte Arbeit ist nach dem allzu früh erfolgten Tode des als Mensch wie als Fachmann ausgezeichneten Verfassers unvollendet zurückgeblieben und von mir mit Hilfe der vorgefundenen Notizen, die sich freilich fast ausschliesslich auf die im Laufe der Untersuchung ausgeführten Wägungen bezogen, zusammengestellt worden. Lieben.

[2] Gilbert's Annalen der Physik, 32, S. 156.

[3] Annalen der Chemie und Pharmacie, 38, S. 113.

[4] Ebenda, 39, S. 166.

keine sauren Eigenschaften besitzen. Der feste Körper kann aus heissem Alkohol in schönen Nadeln krystallisirt erhalten werden.

Endlich, obgleich nicht streng hierher gehörig, mag noch erwähnt werden, dass es vom ameisensauren Silber, ebenso wie vom ameisensauren Quecksilber bekannt ist, dass diese Salze beim Kochen mit Wasser Metall abscheiden, während Ameisensäure und Kohlensäure zugleich sich bilden.

Die nachstehende Untersuchung zeigt, dass die Reaction, die bisher nur vereinzelt an Essigsäure beobachtet worden ist, dass nämlich beim Erhitzen ihres trockenen Silbersalzes freie Essigsäure abdestillirt, ziemlich allgemein für flüchtige Säuren gilt, und dass sie glatter verläuft als man wohl zu erwarten geneigt wäre. Der Wasserstoff, der für die Reconstituirung der Säure erforderlich ist, wird nicht etwa durch Feuchtigkeit geliefert, sondern stammt von zersetzten Salzmolekülen, deren Sauerstoff als Kohlensäure und deren Kohlenstoff theils als Kohlensäure, theils als Kohle zur Ausscheidung kommt. Die folgende Gleichung gibt einen sehr angenäherten Ausdruck für die trockene Destillation der Silbersalze fetter Säuren:

$$2n(Ag\,C_nH_{2n-1}O_2) = (2n-1)(C_nH_{2n}O_2) + (n-1)C + CO_2 + 2n\,Ag.$$

Die Gleichung würde vielleicht noch schärfer zutreffen, wenn die in der Reaction ausgeschiedene Kohle wirklich chemisch reiner Kohlenstoff wäre, was jedoch kaum sehr wahrscheinlich ist. Leider ist dieser Punkt in Folge des plötzlichen Abbruches der Untersuchung nicht völlig aufgeklärt worden.

Für folgende Säuren ist der Nachweis, dass sie beim Erhitzen ihrer getrockneten Silbersalze (in einigen Fällen unter verringertem Druck) abdestilliren, qualitativ erbracht worden:

Essigsäure, Isovaleriansäure, Norm. Capronsäure, Önanthylsäure, Palmitinsäure, Milchsäure, Oxyisobuttersäure, Phenylessigsäure, Benzoësäure.

Bei den vier erstgenannten Säuren wurde die Zersetzung auch quantitativ verfolgt.

Ausserdem wurde für Ameisensäure die Zersetzung des Silbersalzes beim Kochen mit Wasser untersucht und analog der bei den Silbersalzen anderer Säuren durch trockene Destillation

bewirkten gefunden. Auch für essigsaures Silber wurde die Zersetzung in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur von etwa 240° untersucht und beobachtet, dass sie ähnlich wie bei der trockenen Destillation verläuft. Ob sie völlig gleich ist oder, wie es wahrscheinlich ist, doch in etwas veränderter Weise sich vollzieht, ist nicht mit voller Sicherheit festgestellt worden.

Essigsaures Silber.

Ein Vorversuch mit 14 *g* Silberacetat zeigte, dass beim Erhitzen Kohlensäure entweicht und ein farbloses stechend sauer riechendes Destillat in der Menge von etwa 4 *g* erhalten wird, während ein Rückstand bleibt, der zu 97·7% aus Silber, zu 2·3% aus Kohle besteht. Das saure Destillat bestand aus reiner Essigsäure, die den corrigirten Siedepunkte 117°5—118°2 zeigte und mit kohlensaurem Silber behandelt reines Silberacetat lieferte, von dem zwei successive auskrystallisirte Fractionen analysirt wurden.

Für den nächsten Versuch wurde ein Apparat benützt, der mit kleinen Variationen auch für die meisten späteren Versuche in Anwendung kam und aus folgenden Theilen zusammengesetzt war. Die zur trockenen Destillation bestimmte gewogene Menge Silberacetat befand sich in einem Kölbchen, das im Ölbade oder Metallbade erhitzt wurde und mit einem gewogenen *U*-Rohr zum Auffangen der abdestillirenden Essigsäure in Verbindung stand. Daran schloss sich ein mit titrirtem Barytwasser gefüllter gewogener Absorptionsapparat, der den kleinen Rest nicht condensirter Essigsäure, sowie die Kohlensäure aufnehmen sollte und an den ein gewogenes Chlorcalciumrohr befestigt war, um das aus dem Barytwasser durch den Gasstrom fortgeführte Wasser zurückzuhalten. Endlich folgte noch ein gewogener Kaliapparat, der mit einem angesetzten Röhrchen mit festem Ätzkali versehen war, um die letzten Spuren Kohlensäure zurückzuhalten, die etwa der Absorption durch Barytwasser entgangen sein konnten. Durch den ganzen Apparat konnte entweder gegen Ende oder während der ganzen Dauer der trockenen Destillation ein Luftstrom geleitet werden, der wohlgetrocknet dem Kölbchen mit Silberacetat zugeführt wurde.

Die Zersetzung des essigsauren Silbers vollzog sich zwischen 220° und 240°, doch wurde zuletzt die Temperatur bis 300° gesteigert.

I. 3·619 *g* bei 100° getrocknetes essigsaures Silber liessen, in obigem Apparat der trockenen Destillation unterworfen, 0·9215 *g* reine Essigsäure (die Titration gab mit der directen Wägung übereinstimmende Resultate) abdestilliren, wozu noch 0·06547 *g* hinzuzurechnen sind, die vom vorgeschlagenen Barytwasser aufgenommen worden waren, also in Summe 0·98697 *g* oder 27·27% Essigsäure. Ausserdem wurden 0·14816 *g* Kohlensäure aufgefangen, d. i. 4·09%.

Es hinterblieb ein Destillationsrückstand, der 2·382 *g*, d. i. 65·82% ausmachte und der aus 2·3382 *g* Silber (64·61%) und 0·0438 *g* Kohle (1·21%) bestand.

II. 2·4335 *g* bei 100° getrocknetes Silberacetat lieferten bei der trockenen Destillation im obigen Apparat 0·6044 *g* durch directe Wägung gefundene[1] und 0·0243 *g* in Barytwasser aufgefangene, in Summe 0·6287 *g*, d. i. 25·83% Essigsäure.

Ausserdem wurden 0·2006 *g*, d. i. 8·24% Kohlensäure aufgefangen, während ein Destillationsrückstand von 1·588 *g*, bei 110° getrocknet, d. i. 65·25% (aus Silber und Kohle bestehend) hinterblieb.

III. Diesmal und in einigen folgenden Versuchen wurde in der Hoffnung, vielleicht für den ausgeschiedenen Kohlenstoff richtigere Zahlen zu erhalten, die trockene Destillation des Silberacetats in einem Kohlensäurestrom statt im Luftstrom vorgenommen, wobei natürlich auf die Bestimmung der durch den Zersetzungsprocess entstandenen Kohlensäure verzichtet werden musste.

2·984 *g* Silberacetat lieferten 0·7488 *g*, d. i. 25·1% Essigsäure (durch Auffangen in Kalilauge und Titriren bestimmt), ferner 1·93 *g*, d. i. 64·68% Silber und 0·054 *g*, d. i. 1·81% Kohle.

---

[1] Durch Titration wurde noch etwas mehr, nämlich 0·64388 *g* gefunden. Möglicherweise ist der Essigsäure etwas Anhydrid beigemischt (?). Für die weitere Rechnung wurde die durch Wägung gefundene Zahl zu Grunde gelegt.

IV. 1·776 *g* Silberacetat, wie im vorstehenden Versuch der trockenen Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen, gaben 0·4427 *g*, d. i. 24·93% durch Titriren bestimmte Essigsäure, ferner 1·146 *g*, d. i. 64·53% Silber und 0·034 *g*, d. i. 1·91% Kohle.

V. 3 *g* Silberacetat, im Kohlensäurestrom trocken destillirt, gaben 0·7813 *g*, d. i. 26·04% durch Titriren bestimmte Essigsäure, ferner 1·9854 *g*, d. i. 66·18% eines aus Silber und Kohle bestehenden Destillationsrückstandes.

VI. 3·5085 *g* Silberacetat, im Kohlensäurestrom trocken destillirt, gaben 0·8288 *g*, d. i. 23·62% durch Titriren bestimmte Essigsäure, ferner 2·3255 *g*, d. i. 66·28% eines aus Silber und Kohle bestehenden Destillationsrückstandes.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf die Zersetzung des essigsauren Silbers durch Erhitzen mit Wasser. Eine Temperatur von 200° hat sich dabei als unzureichend für eine vollständige Zersetzung erwiesen; vielmehr muss für diesen Zweck auf etwa 230—240° erhitzt werden, also auf dieselbe Temperatur, bei der die Zersetzung des essigsauren Silbers auch ohne Wasser vor sich geht. Gleichwohl scheint im Vergleich zur trockenen Destillation die Gegenwart des Wassers insofern einen Unterschied zu begründen, als neben den Hauptspaltungsproducten, Silber, Essigsäure und Kohlensäure, die in beiden Fällen auftreten, im letzteren Falle die Ausscheidung von Kohle nicht beobachtet wurde, während sie bei der trockenen Destillation, wenn auch nur in kleiner Menge, stets statthat. Lässt man diesen Unterschied als wesentlich gelten, so könnte die Zersetzung, die bei der trockenen Destillation sehr annähernd durch die Gleichung

$$4\,AgC_2H_3O_2 = 4\,Ag + 3\,C_2H_4O_2 + C + CO_2 \qquad (1)$$

ausgedrückt wird, bei Gegenwart von Wasser vielleicht durch die Gleichung

$$8\,AgC_2H_3O_2 + 2\,H_2O = 8\,Ag + 7\,C_2H_4O_2 + 2\,CO_2 \qquad (2)$$

wiedergegeben werden.

Noch ist zu beachten, dass beim Erhitzen des Silberacetats mit Wasser auf 230—240° die zugeschmolzenen Glasröhre leicht bersten.

VII. 0·672 *g* Silberacetat mit 1·02 *g* Wasser im zugeschmolzenen Rohr durch vier Stunden auf 228° erhitzt, gaben Kohlensäure, die beim Öffnen entwich, ferner nach Zusatz von Wasser und Abfiltriren 0·426 *g*, d. i. 63·39% Silber und 0·1671 *g*, d. i. 24·87% Essigsäure, die im Filtrat vom Silber durch Titriren mit Kalilauge bestimmt wurde. Das Filtrat enthielt übrigens noch Spuren von Silber.

VIII. 0·8118 *g* Silberacetat wurden mit etwa 2 *g* Wasser durch 3½ Stunden im Rohr auf 240° erhitzt. Das Rohr wurde unter titrirtem Barytwasser geöffnet, die Flüssigkeit vom Silber und Bariumcarbonat abfiltrirt und zur Bestimmung der Essigsäure titrirt. Darauf wurde das Bariumcarbonat des Niederschlages in verdünnter Salzsäure gelöst und als Bariumsulfat bestimmt. Gefunden: 0·0342 *g*, d i. 4·21% Kohlensäure und 0·1839 *g*, d. i. 22·65% Essigsäure.

IX. 1·8745 *g* Silberacetat wurden in einem Kölbchen im Metallbade (die Temperatur ist in Kachler's Notizen nicht angegeben) erhitzt, während ein Wasserdampfstrom durchgeleitet wurde. Der austretende Wasserdampf, sowie die Zersetzungsproducte (Kohlensäure und Essigsäure) wurden in ein Kölbchen mit Barytwasser, dann durch einen Kühler und wieder durch Barytwasser geleitet. Gefunden: 0·1524 *g*, d. i. 8·13% Kohlensäure und 0·6036 *g*, d. i. 32·20% Essigsäure.

Die folgende Zusammenstellung gestattet, die erhaltenen Resultate mit den nach Gleichung (1) oder (2) berechneten zu vergleichen.

100 Theile Silberacetat lieferten bei der trockenen Destillation:

	Berechnet nach Gleichung (1)		Gefunden I.	Gefunden II.
Essigsäure	26·95		27·27	25·83
Kohlensäure	6·59		4·09	8·24
Silber	64·67	66·46	64·61	65·25
Kohle	1·79		1·21	

Bei der trockenen Destillation im Kohlensäurestrom:

	Gefunden			
	III.	IV.	V.	VI.
Essigsäure	25·10	24·93	26·04	23·62
Silber	64·68	64·53	66·18	66·28
Kohle	1·81	1·91		

100 Theile Silberacetat lieferten beim starken Erhitzen mit Wasser in Röhren oder im Wasserdampf:

	Berechnet nach Gleichung		Gefunden		
	(1)	(2)	VII.	VIII.	IX.
Essigsäure	26·95	31·44	24·87	22·65	32·20
Kohlensäure	6·59	6·59	—	4·21	8·13
Silber	64·67	64·67	63·39	—	—

Ameisensaures Silber.

Bei diesem Salz wurde nur die Zersetzung beim Erhitzen mit Wasser untersucht und gefunden, dass sie ganz im Sinne der für die trockene Destillation von Silbersalzen Eingangs aufgestellten allgemeinen Gleichung verläuft.

$$2AgCHO_2 = CH_2O_2 + CO_2 + 2Ag.$$

I. 2·2495 *g* Silberformiat (durch Fällung bereitet) wurden durch sechsstündiges Kochen mit Wasser am Rückflusskühler zersetzt. Darauf wurde von dem ausgeschiedenen Silber abfiltrirt, dieses gewogen und im Filtrat die Ameisensäure durch Titriren bestimmt. Gefunden: 1·581 *g* Silber und 0·29693 *g* Ameisensäure.

II. 6·143 *g* Silberformiat wurden behufs Bestimmung der Kohlensäure durch Kochen mit Wasser in einem Kölbchen zersetzt, das mit dem gelegentlich der trockenen Destillation des Silberacetates beschriebenen Apparat in Verbindung stand und durch das ein Luftstrom geleitet werden konnte. Gefunden: 0·8488 *g* Kohlensäure.

Demnach lieferten 100 Theile ameisensaures Silber bei der Zersetzung durch Kochen mit Wasser:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet nach der Gleichung
Ameisensäure	13·2	—	15·03
Kohlensäure	—	13·82	14·38
Silber	70·28	—	70·59.

Isovaleriansaures Silber.

Das Silbersalz wurde aus von Kahlbaum bezogener gewöhnlicher Valeriansäure durch Überführung in Ammonsalz und Fällung mit Silbernitrat dargestellt. 15 *g* davon lieferten bei der trockenen Destillation, wobei das Salz schmilzt, 6 *g* eines gelblich gefärbten Destillates, während zugleich Kohlensäure entwich und ein aus Silber und Kohle bestehender Rückstand hinterblieb.

Das Destillat bestand aus reiner Isovaleriansäure, denn es ging bei neuerlicher Destillation fast vollständig zwischen 174° und 177° (uncorr.) über, und 0·4432 *g* eines daraus dargestellten, im Vacuum getrockneten Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0·2284 *g*, d. i. 51·53% Silber. Silbervalerat enthält 51·67% Silber.

Vergleicht man die nach der Zersetzungsgleichung

$$10\,AgC_5H_9O_2 = 9\,C_5H_{10}O_2 + 4\,C + CO_2 + 10\,Ag$$

aus 100 Theilen valeriansauren Silbers gebildete Menge Valeriansäure mit der experimentell erhaltenen Ausbeute, so ergibt sich:

	Gefunden	Berechnet
Valeriansäure	40	43·92.

Normal-capronsaures Silber.

Das Salz wurde aus gährungscapronsaurem Ammon durch Fällung mit Silbernitrat dargestellt.

I. 15 *g* Silbercapronat gaben unter Schmelzen bei der trockenen Destillation 6 *g* Destillat unter gleichzeitiger Kohlensäureentwicklung. Das Destillat war reine Capronsäure, die bei 202—206° (uncorr.) überging und die ein Silbersalz lieferte, von dem 0·265 *g* beim Glühen 0·128 *g*, d. i. 48·3% Silber

hinterliessen, während sich für capronsaures Silber 48·43% Silber berechnen.

II. 2·5149 *g* Silbercapronat wurden mit Anwendung des beim Silberacetat beschriebenen Apparates der trockenen Destillation unterworfen, die hauptsächlich zwischen 210° und 230° vor sich ging. Erhalten 1·0847 *g* Capronsäure, 0·0942 *g* Kohlensäure und 1·3335 *g* eines aus Silber und Kohle bestehenden Rückstandes.

Vergleicht man für 100 Theile capronsaures Silber die erhaltenen Resultate mit den nach der Gleichung

$$12 AgC_6H_{11}O_2 = 11 C_6H_{12}O_2 + 5C + CO_2 + 12 Ag$$

berechneten, so findet man:

	Gefunden I.	Gefunden II.[1]	Berechnet nach der Gleichung
Capronsäure	40·0	43·13	47·68
Kohlensäure	—	3·74	1·64
Silber, Kohle	—	53·02	50·67.

Önanthylsaures Silber.

Aus von Kahlbaum bezogener Säure wie die vorhergehenden Silbersalze dargestellt.

I. 1·8832 *g* Silbersalz gaben bei der trockenen Destillation, die sich zwischen 210° und 280°, am reichlichsten bei circa 250° vollzog, 0·7521 *g* in einem *U*-Rohr aufgefangener Önanthylsäure, wozu noch 0·0845 *g* hinzuzurechnen sind, die im Destillationsrückstand von Silber und Kohle zurückblieben und durch Titriren bestimmt wurden.[2] Die ent-

[1] Die für Capronsäure etwas zu niedrig, dagegen für den Destillationsrückstand (Silber und Kohle) zu hoch gefundene Zahl ist vielleicht durch die plausible Annahme zu erklären, dass die entstandene Capronsäure nicht vollständig übergetrieben worden sein mag, daher sie das Gewicht des Rückstandes vermehrte, während zu wenig Capronsäure gefunden wurde. A. Lieben.

[2] Es wäre noch eine weitere Correctur für die kleine Menge Önanthylsäure anzubringen, die mit der Kohlensäure dem Kaliapparat zugeführt wurde, doch habe ich aus den vorgefundenen Notizen die Höhe dieser Correctur nicht entnehmen können. A. Lieben.

wickelte Kohlensäure wurde durch Auffangen in Kalilauge und Ausfällung mit Chlorbarium bestimmt, wobei eine Correctur für die in der Lauge schon enthaltene Kohlensäure angebracht wurde. Gefunden: 0·0341 *g* Kohlensäure. Der Destillationsrückstand, nachdem er durch Ausziehen mit Alkohol von anhängender Önanthylsäure befreit worden war, wog 0·9557 *g* und hinterliess nach Behandlung mit Salpetersäure 0·0858 *g* Kohle.

II. 3·6889 *g* Silbersalz lieferten bei der trockenen Destillation 1·6995 *g* direct aufgefangener Önanthylsäure. Dazu kommen noch 0·0801 *g* Säure, die mit der zugleich entwickelten Kohlensäure in den Kaliapparat gelangten und nach Ausfällung der Kohlensäure durch Titriren bestimmt wurden, ferner 0·0348 *g* Önanthylsäure, die im Destillationsrückstand verblieben und titrirt wurden. Weiter wurden 0·1355 *g* Kohlensäure und 1·8095 *g* Rückstand, aus Silber und Kohle bestehend, gefunden.

Vergleicht man für 100 Theile önanthylsaures Silber die erhaltenen Resultate mit den nach der Gleichung

$$14\,AgC_7H_{13}O_2 = 13\,C_7H_{14}O_2 + 6\,C + CO_2 + 14\,Ag$$

berechneten, so ergibt sich:

	Gefunden I.		Gefunden II.	Berechnet nach der Gleichung	
Önanthylsäure	44·42		49·18	50·93	
Kohlensäure	1·81		3·67	1·33	
Silber	—	50·75	49·05	45·57	47·74
Kohle	4·55			2·17	

Diese Resultate stehen mit den in der Einleitung citirten Angaben Tilley's nicht in Übereinstimmung.

Palmitinsaures Silber. Aus Palmitinsäure, die von Kahlbaum bezogen war und bei 61°1 schmolz, wurde durch Auflösen in ammoniakalischem Wasser, dann Ausfällung mit Silbernitrat palmitinsaures Silber dargestellt. 10 *g* des reinen Silbersalzes wurden im luftverdünnten Raum bei einem Druck von 430 *mm* der trockenen Destillation unterworfen. Das erhaltene feste braune Destillat wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bis es

nur mehr schwach gefärbt war. Es zeigte dann, nach Trocknen im Vacuum, einen Schmelzpunkt von 61° und darf wohl als reine Palmitinsäure betrachtet werden.

Milchsaures Silber. Dasselbe wurde durch Sättigen von in Wasser gelöster Milchsäure mit kohlensaurem Silber in der Wärme bereitet. Das lufttrockene Salz entspricht der Zusammensetzung $AgC_3H_5O_3 + {}^1/_2H_2O$ und verliert sein Krystallwasser beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure. Die Krystallwasserbestimmung ergab:

1. 3·6785 *g* lufttrockenes Salz verlor im Vacuum 0·1586 *g* Wasser.
2. 0·935 *g* Salz verloren 0·0412 *g* Wasser.
3. 9·2841 *g* Salz verloren 0·4023 *g* Wasser.

Demnach für 100 Theile lufttrockenes Salz:

	Gefunden			Berechnet für $AgC_3H_5O_3+{}^1/_2H_2O$
	1.	2.	3.	
Krystallwasser	4·31	4·41	4·33	4·37.

Diese Resultate stehen mit der verbreiteten Angabe, dass lufttrockenes milchsaures Silber ein Molekül Krystallwasser enthält,[1] in Widerspruch, dagegen in Übereinstimmung mit der Angabe von Klimenko.[2]

Der trockenen Destillation unter verringertem Druck unterworfen, schmolz das milchsaure Silber bei 140° zu einer metallisch aussehenden, röthlich-violett gefärbten Flüssigkeit, die bald zu schäumen begann und bei 170—180° destillirte; bei 225° war der Rückstand, der keineswegs bloss aus Silber bestand, trocken. Kohlensäureentwicklung wurde constatirt. Das Destillat war eine dicke Flüssigkeit, die wohl aus Milchsäure und deren durch Destillation entstehenden Derivaten bestehen mochte.[3]

---

[1] Engelhardt und Maddrell, Ann. der Chem. und Pharm., 63, S. 90.

[2] Jahrb. der russ. chem. Gesellschaft, 12, S. 97.

[3] Es befinden sich unter Kachler's Notizen wohl einige quantitative Angaben über die Mengen des Destillates, des Rückstandes und der Kohlensäure, doch ist die Untersuchung offenbar nicht abgeschlossen und ist die chemische Beschaffenheit des Destillates wie des Rückstandes nicht näher geprüft worden, daher auch den erhaltenen Zahlen wenig Bedeutung zukommt.

α-Oxyisobuttersaures Silber. Die α-Oxybuttersäure wurde aus Bromisobuttersäure durch Einwirkung rauchender Salpetersäure dargestellt. Das Silbersalz bestand aus grossen blätterigen Krystallen, die bei der Dosirung des Silbers stimmende Zahlen lieferten und die bei der trockenen Destillation ein rasch erstarrendes Destillat von α-Oxybuttersäure gaben.

Phenylessigsaures Silber. Die trockene Destillation des Silbersalzes wurde im Vacuum bei 53 *mm* Druck vorgenommen. Das Salz schmilzt zu einer grünlichen Flüssigkeit und liefert ein sofort erstarrendes Destillat, welches, durch Umkrystallisiren gereinigt und von etwas braunrothem Harz befreit, glänzende Blättchen von reiner Phenylessigsäure gab, die bei 75—76° schmolz.

Benzoësaures Silber. Der trockenen Destillation unterworfen, gibt das Silbersalz beim Schmelzen Dämpfe, die ein Sublimat von feinen Krystallblättchen liefern; später geht ein öliges Destillat über. Zugleich entwickelt sich Kohlensäure.

Das gesammte Destillat wurde mit verdünntem Ammoniak und Äther geschüttelt. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde durch Salzsäure Benzoësäure ausgefällt, die nach Umkrystallisiren aus Wasser den charakteristischen Schmelzpunkt 120 bis 121° zeigte.

Die ätherische Lösung liess beim Abdunsten Benzolgeruch wahrnehmen und hinterliess eine gelbliche krystallinische Substanz, die in Wasser kaum, dagegen in Alkohol oder Äther leicht löslich war und vielleicht unreines Benzophenon sein mochte.

XVII. SITZUNG VOM 9. JULI 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner-März 1891) des 100. Bandes, Abtheilung I, der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für medicinische Chemie an der k. k. Universität in Wien von Dr. Richard Kerry und stud. med. Sigmund Fraenkel: „Über die Einwirkung der Bacillen des malignen Ödems auf Kohlehydrate" (II. Mittheilung).

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Note über das Legendre-Jacobi'sche Symbol".

Der Secretär legt eine von Dr. Gottfried Grün im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. W. Gintl an der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit vor, betitelt: „Beiträge zur Kenntniss der Permanganate".

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine Abhandlung: „Über einige neue und seltene Fische von dem canarischen Archipel, aus den Flüssen Südamerika's und von Madagascar unter dem Titel: ‚Ichthyologische Beiträge' (XV)".

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Zur Kenntniss der Trimethyläthylidenmilchsäure", von C. Glücksmann.

2. Eine Abhandlung von Dr. K. Natterer, Chemiker der Tiefseeexpedition auf S. M. Schiff „Pola“ im Sommer 1890: „Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeere“.

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über eine Bestimmungsmethode der Magnetisirungszahl fester Körper mittelst der Wage“.

Über die Einwirkung der Bacillen des malignen Ödems auf Kohlehydrate und Milchsäure

(II. Mittheilung)

von

Richard Kerry, und **Sigmund Fraenkel,**
Dr. med. et phil. *stud. med.*

Aus dem Laboratorium für medicinische Chemie an der k. k. Universität in Wien.

Milchsäure.

Um die in unserer ersten Mittheilung[1] angeregte Frage über den Ursprung des Äthylalkohols, den wir bei der Traubenzuckergährung gefunden haben, zur Entscheidung zu bringen, haben wir neuerdings die Bacillen des malignen Ödems auf inactive Milchsäure, und zwar auf das Kalksalz derselben, einwirken lassen.

Wir stellten uns den milchsauren Kalk aus 150 *g* Milchsäure dar durch Neutralisirung derselben mit kohlensaurem Kalk. Dieser milchsaure Kalk wurde in Bouillon gelöst, welche (nach C. Fraenkel) aus 1 *kg* Rindfleisch und 2 *l* Wasser dargestellt wurde. Der so gewonnenen Nährlösung wurden 15 *g* Pepton und 15 *g* Fleischextract (Kemmerich) zugesetzt. Nach erfolgter fractionirter Sterilisirung wurde der Kolben in gewohnter Weise beschickt und die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Der so behandelte Kolben wurde bei Bruttemperatur der Gährung überlassen.

Der Versuch wurde nach 8—10 Tagen, also frühzeitig abgebrochen, da wir eventuell auftretende intermediäre Producte aufsuchen wollten.

---

[1] Diese Berichte. Bd. XCIX, Abth. II. b, Juli 1890.

Die Verarbeitung geschah in der Weise, dass wir die Flüssigkeit von dem zugesetzten überschüssigen kohlensauren Kalke abfiltrirten und das Filtrat zur Gewinnung der Alkohole neutral destillirten, so lange, als das Destillat die Lieben'sche Jodoformreaction gab. Hierauf wurde der Destillationsrückstand mit Wasser verdünnt, mit Oxalsäure angesäuert und zur Gewinnung der flüchtigen Fettsäuren mit Wasserdampf destillirt. Das so gewonnene Destillat wurde mit Barytwasser neutralisirt, eingedampft, wiederholt mit Alkohol von überschüssigem kohlensauren Baryt befreit und aus der Lösung des Baryumsalzes das Silbersalz dargestellt. Bei dieser mit salpetersaurem Silber vorgenommenen Umsetzung trat deutliche Reduction zu metallischem Silber auf, was auf Ameisensäure schliessen liess. Diese Vermuthung wurde bestätigt durch die weiteren für Ameisensäure charakteristischen Reactionen (Lösung von frischgefälltem Quecksilberoxyd, Reduction von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu metallischem Quecksilber).

Zur Analyse des Silbersalzes wurden verwendet 0·2243 *g*. Dieselben ergaben 0·1270 *g* Ag, entsprechend 56·62% Silber. Buttersaures Silber erfordert 55·38% Silber. Die Differenz erklärt sich durch die qualitativ nachgewiesene Beimengung von Ameisensäure. Zur Bestimmung des gebildeten Alkohols wurde unter Abscheidung mit kohlensaurem Kalium wiederholt destillirt. Es gelang die Abscheidung eines Alkohols. Eine Bestimmung des Siedepunktes liess die geringe Menge nicht zu. Dagegen überführten wir den gewonnenen Alkohol durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure in die entsprechende Fettsäure. Diese wurde nach Beendigung der Oxydation im Dampfstrom überdestillirt und in ihr Baryumsalz überführt.

Die Bestimmung derselben ergab: 0·1936 *g* verwendete Substanz, hinterliessen nach dem Glühen 0·1351 *g* $BaCO_3$, entsprechend 48·52% Baryum. Propionsaures Baryum erfordert 48·41% Baryum. Die Fettsäure war demnach Propionsäure und stammte aus der Oxydation von Propylalkohol.

In dem nicht flüchtigen Reste der Flüssigkeit, welche voraussichtlich die nicht angegriffene verwendete Milchsäure enthielt, wurden nach Zerlegung der Kalkverbindungen durch Schwefelsäure ausser Spuren von Fleischmilchsäure, welche dem Fleische

und dem Fleischextracte entstammten, trotz wiederholter fractionirter Krystallisation der Kalk- und Zinksalze keine anderen fixen Säuren gefunden. Es haben daher die von uns verwendeten Bacillen nicht die Fähigkeit, aus der inactiven Milchsäure ihre activen Componenten abzuspalten.

Bei der Gährung der Milchsäure entstand daher bis zu der frühzeitigen Unterbrechung des Versuches Propylalkohol, Ameisensäure und Buttersäure. Äthylalkohol konnte nicht nachgewiesen werden. Es ist aber vielleicht erlaubt, anzunehmen, dass im weiteren Verlaufe der Gährung aus dem Propylalkohol Äthylalkohol gebildet wird.

Milchzucker.

Zur Vergährung wurde eine Flüssigkeit verwendet, enthaltend 2 *l* Wasser, 7·5 *g* Fleischextract, 15 *g* Pepton, 300 *g* Milchzucker, 100 *g* kohlensauren Kalk.

Die Gährung verlief sehr langsam und träge und wurde erst nach 5—6 Wochen abgebrochen.

Die Verarbeitung geschah in der von uns bereits beschriebenen Weise, die Menge der Gährungsproducte war eine sehr geringe. Die flüchtigen Producte konnten nur durch die qualitativen Reactionen identificirt werden. Sie bestanden aus Äthylalkohol, Ameisensäure und Buttersäure. Die Ameisensäure wurde durch ihre charakteristischen Reductionen, die Buttersäure durch den Geruch und die Bildung von Buttersäureäthylester erkannt. Der Alkohol zeigte einen Siedepunkt (bei der Destillation im Linnemann'schen Rohre) von 78° C. Er wurde oxydirt und zeigte sein Oxydationsproduct den charakteristischen Geruch der Essigsäure; auch erzeugte Eisenchlorid mit dem Natriumsalze die Essigsäurereaction.

Die nicht flüchtige Säure erwies sich als Gährungsmilchsäure, wie die Analyse ihres Zinksalzes zeigte.

Verwendete lufttrockene Substanz ....0·6379 *g*
verlor beim Trocknen bei 115° bis zum constanten
Gewicht...0·1199 *g*,

entsprechend einem Gewichtsverluste an Krystallwasser von 18·79%. Gährungsmilchsaures Zink enthält 18·18% Krystallwasser.

Zur Zinkbestimmung wurden verwendet 0·5202 *g* ohne Krystallwasser. Dieselben ergaben 0·1752 *g* ZnO, entsprechend 27·52%. Gährungsmilchsaures Zink erfordert 27·27% ZnO.

Rohrzucker.

Zur Vergährung wurden verwendet: 250 *g* Rohrzucker in 2 *l* Wasser gelöst; dieser Lösung wurden 7·5 *g* Pepton, 15 *g* Fleischextract, 100 *g* kohlensaurer Kalk zugesetzt. Der verwendete Rohrzucker reducirte Fehling'sche Lösung nicht. Auch in diesem Falle verlief die Gährung sehr träge und waren die Mengen der flüchtigen Producte sehr geringe.

Als flüchtige Producte fanden sich auch hier Ameisensäure, Buttersäure und Äthylalkohol. Die Bestimmung des Alkohols gelang, wie bisher, durch die Identificirung seiner Oxydationsproducte (Aldehyd, Essigsäure).

Eine Siedepunktbestimmung war in Folge der geringen Menge nicht möglich. Ameisensäure und Buttersäure wurden in der oben erwähnten Weise nachgewiesen.

Im nicht flüchtigen Theile wurde Gährungsmilchsäure in grösserer Menge gefunden.

0·7861 *g* Zinksalz (lufttrocken) verloren 0·1489 *g* Wasser, entsprechend 18·94% (berechnet 18·18%) Krystallwasser.

Bei der Zinkbestimmung verblieben 0·2096 *g* ZnO, entsprechend 26·87% ZnO (berechnet 27·27%).

Stärke.

Da bei einem Vorversuche die Stärke nicht angegriffen wurde, entschlossen wir uns, bei einem zweiten Versuche dieselbe durch anhaltendes Kochen theilweise in lösliche Stärke zu überführen.

Wir verwendeten 250 *g* Weizenstärke, 3 *l* Wasser, 15 *g* Pepton, $7\frac{1}{2}$ *g* Fleischextract, 100 *g* kohlensauren Kalk. Die Gährung verlief ziemlich rasch und wurde nach drei Wochen abgebrochen. Die nicht in Lösung gegangene Stärke lag anscheinend unverändert am Boden des Kolbens. Es scheint daher, dass in diesem Falle nur die gelöste Stärke vergohren wurde. Von der ungegohrenen Stärke und dem kohlensauren Kalk wurde

abfiltrirt. Das Filtrat reducirte Fehling'sche Lösung und drehte stark nach rechts. (Im Apparate von Soleil-Ventzke geprüft 5·8% Zucker entsprechend.) Wir versetzten daher einen Theil des Filtrates zur Fällung der Dextrine mit Alkohol und konnten im weiteren Filtrate weder Reduction der Fehling'schen Lösung, noch Drehung der Polarisationsebene nachweisen.

Es scheint daher die lösliche Stärke direct in die nun zu besprechenden Körper zu zerfallen, ohne dass eine vorherige Saccharificirung derselben stattfindet.

Der grösste Theil des Filtrates wurde zur Gewinnung des Alkohols neutral destillirt, hierauf nach Abdestilliren von etwa 200 *cm*³ mit H_2SO_4 angesäuert und zur Isolirung der Fettsäuren weiter destillirt. Die Destillate wurden in bereits besprochener Weise weiter verarbeitet.

In diesem Falle waren die Gährungsproducte in verhältnissmässig grösserer Menge vorhanden. Der Alkohol, von dem wir etwa 2—3 *cm*³ erhielten, ging scharf bei 78·4° C. über, entsprechend dem Siedepunkte des Äthylalkohols, und gab auch die weiteren für Äthylalkohol charakteristischen Reactionen (Benzoësäureäthylester, Grünfärbung beim Kochen mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure unter Auftreten des Aldehydgeruches), weiter Oxydation desselben zu Essigsäure, welche qualitativ durch die Eisenchlorid- und die Kakodylreaction nachgewiesen wurde. Die flüchtigen Fettsäuren wurden als Barytsalze bestimmt.

0·6459 *g* verwendete Substanz ergaben nach dem Glühen 0·4592 $BaCO_3$, entsprechend 49·44% Ba. Diese von der für Buttersäure berechneten sehr abweichende Zahl liess auch hier die Anwesenheit einer niedrigeren Fettsäure vermuthen. Thatsächlich liess sich in der wässerigen Lösung des Baryumsalzes mittelst salpetersaurem Quecksilberoxydul, mit frischgefälltem Quecksilberoxyd Ameisensäure nachweisen. Beim Kochen mit salpetersaurem Silber erfolgt Reduction zu metallischem Silber, während ammoniakalische Silberlösung (im Gegensatze zur Essigsäure) keine Reduction zeigte. Auch liess sich mittelst der Kakodylreaction Essigsäure nicht nachweisen. Die Abwesenheit von Propionsäure konnten wir nicht beweisen, deren Anwesenheit ist auch nach den bisherigen Resultaten nicht anzunehmen.

Die nicht flüchtige Säure war auch in diesem Fall inactive Gährungsmilchsäure, und auch hier konnte nur eine dem Gehalte des Fleischextractes an Fleischmilchsäure entsprechende Menge derselben nachgewiesen werden.

0·8319 *g* Zinksalz (lufttrocken) verloren bei 115° 0·1537 *g* Krystallwasser, entsprechend 18·37% (berechnet 18·18%) und ergaben beim Glühen 0·2341 *g* ZnO, entsprechend 28·15% ZnO.

Wir haben endlich auch zur Zeit unserer ersten Mittheilung Vorversuche über die Möglichkeit, Cellulose zu vergähren, angestellt. Wir benützten damals Tannencellulose, welche ausser stickstoffhältigen Substanzen schwefligsaure Salze und Lignin enthielt. Es ist uns damals auch thatsächlich gelungen, diese Cellulose zu vergähren und wir konnten die Bildung von Alkoholen, flüchtigen und fixen Säuren constatiren. Wiederholt angestellte Versuche, die Gährung mit reiner Cellulose (schwedischem Filtrirpapier, Bruns'scher Watte) unter Zusatz entsprechender Nährsalze hervorzurufen, sind uns bisher nicht gelungen.

Als Resultate der vorliegenden Untersuchung seien hervorgehoben, dass alle von uns untersuchten Kohlehydrate qualitativ gleichartige Gährungsproducte, und zwar Buttersäure, Ameisensäure, Äthylalkohol und Milchsäure liefern, dass die Milchsäure immer nur als inactive Form entsteht und zugesetzte Fleischmilchsäure überhaupt nicht angegriffen wird.

Auf das constante Vorkommen des Äthylalkohols als Product der beschriebenen anaëroben Gährung sei besonders verwiesen. Nach dem Versuche mit der Milchsäure erscheint es höchst wahrscheinlich, dass bei den von uns untersuchten Kohlehydratgährungen die entstehende Milchsäure die weitere Quelle der flüchtigen Gährungsproducte ist.

Zur Kenntniss der β-Trimethyläthylidenmilchsäure

von

C. Glücksmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Die Bildung der trimethylirten Äthylidenmilchsäure durch Reduction der Trimethylbrenztraubensäure habe ich an dieser Stelle beschrieben.[1] Das Studium dieser Säure wurde im Vorjahre fortgesetzt. Die diesbezüglichen Erfahrungen gedachte ich ursprünglich heuer zu vervollständigen, bevor ich zur Publication schreite. Allein der Umstand, dass ich seither das Laboratorium des Herrn Prof. Ad. Lieben verlassen, und im Laufe dieses Jahres die Arbeit fortzusetzen nicht in die Lage kam, veranlasst mich, die bisherigen, nicht abgeschlossenen Untersuchungen dennoch zu veröffentlichen.

Handelt es sich darum, die trimethylirte Milchsäure zu gewinnen, so kann man die langwierige Abscheidung der Trimethylbrenztraubensäure umgehen.[2] Man verfährt dann zweckmässig folgendermassen:

Zu je 20 *g* in circa 100 cm^3 20% Natronlauge suspendirten Pinakolins wird allmälig unter Kühlung tropfenweise aus einem Scheidetrichter ein 4—5%ige wässerige Lösung von 63 *g* Kaliumpermanganat zufliessen gelassen. Die durch fleissiges Umrühren geförderte Reaction ist beendet, wenn der Braunstein sich völlig

---

[1] Monatshefte, 1889, S. 770.

[2] L. c. S. 771.

abgeschieden und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Man filtrirt nun ab, wäscht den Braunstein einigemal mit Wasser nach, neutralisirt das alkalische Filtrat mit Schwefelsäure und engt auf dem Wasserbade bis zur Trockene ein.[1] Der Rückstand in möglichst wenig Wasser aufgenommen, wird mit etwa 250 *g* 4% Natriumamalgam allmälig versetzt. Nach beendeter Zersetzung des Amalgams wird die wässerige Lösung vom Quecksilber getrennt, erstere filtrirt, mit H_2SO_4 übersäuert, um sämmtliche organische Säuren in Freiheit zu setzen, und mit Äther bis zur Erschöpfung extrahirt. Die ätherischen Auszüge werden auf dem Wasserbade vom Äther befreit und die restirenden sauren Flüssigkeiten unter Zusatz von Wasser so lange destillirt, als das Destillat noch sauer reagirt.[2]

Es lässt sich nämlich auf diese Art die trimethylirte Milchsäure vollständig von der Trimethylessigsäure und Essigsäure, die als Nebenproducte auftreten, trennen, da die erstere Säure, wie ich mich überzeugte, mit Wasserdämpfen absolut nicht flüchtig ist.

5 *g* der trimethylirten Milchsäure in 100 *g* Wasser gelöst, gaben bei der Destillation aus dem Ölbade bei 110° C. ein Destillat, in welchem ein Tropfen $^1/_{10}$-Normalkalilauge auf Zusatz von Phenolphtaleïn eine rothe Färbung hervorrief.

Der Rückstand, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, besteht aus einer trimethylirten Milchsäure.

Hydrolyse der Trimethylmilchsäure.

Nach Erlenmeyer[3] zerfällt die Äthylidenmilchsäure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° in Aldehyd und Ameisensäure. Die ganz ähnliche Constitution der trimethylirten Säure liess erwarten, dass unter ähnlichen Umständen das bisher

---

[1] Unterbricht man an dieser Stelle die Operation und oxydirt den Rückstand mit Kaliumbichromatschwefelsäure, so gelangt man zur Trimethylessigsäure. Diese Bereitungsweise ist wegen der trägen Oxydirbarkeit des Pinakolins durch Chromsäure der Friedel-Silva'schen Vorschrift vorzuziehen.

[2] Auf diese Art geht die werthvolle Trimethylessigsäure nicht verloren.

[3] Zeitschrift für Chemie, 1868, S. 343.

unbekannte Aldehyd der Trimethylessigsäure zu gewinnen sein wird. Als ich jedoch versuchshalber einen Theil der Säure mit sechs Theilen 25% Schwefelsäure durch 15 Stunden bei 160° erhitzte, war in der Reactionsflüssigkeit, die einen schwachen aldehydartigen Geruch besass, mit alkalischem Silbernitrat kaum eine Spiegelbildung nachweisbar. Stärkere Schwefelsäure bei gleichzeitiger höherer Erhitzung heranzuziehen, schien mir wegen der leichten Veränderlichkeit der Aldehyde nicht rathsam. Ich befolgte daher das nachstehend beschriebene Verfahren, das zu recht gutem Resultate führte.

Ein Theil der Säure wurde mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge 90% Schwefelsäure am Rückflusskühler im Wasserbade bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt. Das sich entwickelnde Gas wurde durch seine negative Reaction gegen Barytwasser und Zersetzung einer Palladiumchlorürlösung als Kohlenoxyd nachgewiesen. Die Reactionsflüssigkeit färbt sich dabei schwach gelblich. Nach Beendigung der Gasentwicklung verdünnt man vorsichtig mit etwa 20 Theilen Wasser und destillirt. Hiebei geht ein farbloses, in Wasser kaum lösliches, obenauf schwimmendes Öl von aldehydartigem Geruch über. Die Thatsache, dass die Ameisensäure durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt, erklärt das Auftreten dieses Gases und würde somit eine völlige Analogie zwischen der Milchsäure und dieser Säure bestehen. Der chemische Process entspräche dann der Gleichung:

$$\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + CO + H_2O.$$

Auf diese Art erhielt ich, von 10 *g* der trimethylirten Milchsäure ausgehend, 5·2 *g* des öligen, über $CaCl_2$ getrockneten Productes, entsprechend einer 80%igen Ausbeute im Sinne vorstehender Gleichung.

Der grösste Theil dieses Öles siedete in CO_2-Atmosphäre bei 92—94° (uncorr.), worauf dann das Thermometer plötzlich stieg und der kleine Rückstand bei 200—205° als ein dickflüssiges,

nicht erstarrendes Öl überging. Auf die Untersuchung dieses letzteren, nur in sehr geringer Menge gewonnenen Körpers musste ich verzichten; da er jedoch Silberlösung reducirt, so dürfte er als ein Polymeres der flüchtigen Flüssigkeit anzusprechen sein.

Die bei 92—94° übergehende Flüssigkeit reducirt nämlich ebenfalls die Silberlösung, regenerirt die Farbe einer mit SO entfärbten Fuchsinlösung, wird aber weder von concentrirter Natronlauge, noch durch Natriumamalgam gefärbt, respective verharzt. Die Einwirkung reducirender Agentien wurde nicht weiter verfolgt.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0·3228 *g* gaben 0·3392 *g* H_2O und 0·8195 *g* CO_2.
II. 0·3232 *g* gaben 0·3394 *g* H_2O und 0·8210 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_{10}O$
	I.	II.	
Kohlenstoff	69·23	69·27	69·76
Wasserstoff	11·67	11·66	11·65.

Die Dampfdichte nach V. Meyer, im Xyloldampfe ausgeführt, ergab:

0·0574 *g* gaben 16·5 *cm*³ feuchter Luft bei 22·5° C. und 749 *mm* Barometerstand, entsprechend einer Dichte 3·02 bezogen auf Luft.

Hieraus ergibt sich:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
Moleculargewicht	87·3	86·0.

Silberoxyd oxydirt sehr langsam. Chromsäure (10%) reagirt in der Kälte ebenfalls schwach; nach viertägigem Stehen unter öfterem Umschütteln ist der Aldehydgeruch verschwunden; die Wärme begünstigt die Oxydation. Die durch die Oxydation mit Kaliumbichromatschwefelsäure gewonnene Säure gab jedoch ein

Silber- und Kalksalz, die schon in ihrem äusseren Aussehen mehr denen der Essigsäure als der Trimethylessigsäure glichen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·5475 *g* des Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0·344 *g* Silber.

II. 0·1686 *g* des bei 110° getrockneten Calciumsalzes gaben 0·1362 *g* $CaSO_4$, entsprechend 0·0401 *g* Ca.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_2H_3O_2Ag$	$(C_2H_3O_2)_2Ca$
Silber	62·8	—	64·67	—
Calcium	—	23·78	—	25·31.

Das Calciumsalz auf die äquivalente Menge Silber umgerechnet ergibt 62·74%. Das trimethylessigsaure Silber verlangt 51·67% Ag, das Calciumsalz 16·52% an Ca.

Diese Nichtübereinstimmung mit den erwarteten Zahlen erlaubt folgende Schlussfolgerung: Entweder ist die bei 92—94° übergegangene Flüssigkeit doch nicht einheitlich, trotz der gut stimmenden Elementaranalysen und Moleculargewichtsbestimmung, oder aber das Trimethylacetaldehyd ist leicht tiefer oxydirbar, so zwar, dass der Oxydationsprocess nicht bei der Entstehung der Trimethylessigsäure stehen bleibt. Überdies ist es auffallend, dass ich bei der Oxydation des hydrolytisch gewonnenen Körpers Kohlensäure, wenn auch nicht in beträchtlichen Mengen, nachweisen konnte. Es wiederholt sich hier vielleicht ein analoger Process, wie er bei der Oxydation des Pinakolins nachweisbar ist: auch das Pinakolin liefert neben Trimethylessigsäure bei der Oxydation Essigsäure.

Wohl wissen wir, dass die Trimethylessigsäure gegenüber der oxydirenden Wirkung der Chromsäure beständig ist. Friedel und Silva[1] geben ferner an, dass sie durch trockene Destillation eines Gemisches von Calciumformiat und Calciumtrimethylacetat

[1] Compt. rend., 1873.

eine kleine Menge eines aldehydartigen Körpers erhielten, der durch Oxydation in Trimethylessigsäure überging. Dies ist aber auch Alles, was sie über das vermeintliche Trimethylacetaldehyd aussagen.

Ich beabsichtige, zur Lösung der vorstehend dargelegten Widersprüche eine grössere Menge des Spaltungsproductes der trimethylirten Äthylidenmilchsäure darzustellen, um die einheitliche Natur desselben bestätigen oder widerlegen zu können, und durch Darstellung des „Aldehyds" nach Friedel und Silva Parallelversuche zu ermöglichen.

XVIII. SITZUNG VOM 16. JULI 1891.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Arbeit unter dem Titel: „Über fettspaltende Fermente im Pflanzenreiche“ (II. Mittheilung), von Dr. Wilhelm Sigmund, Assistenten an der deutschen technischen Hochschule in Prag.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel in Wien übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag: „Über eine neue aus dem Pyridin erhaltene Base“, von Franz v. Hemmelmayr.

Herr Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendet vier Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur.

1. „Über Derivate der Metahemipinsäure“, von Otto Rossin.
2. „Über einige Derivate des Paraphenylbenzophenons“, von Gustav Koller.
3. „Über die in den Blumenblättern von *Gentiana verna* enthaltenen Substanzen“, von Guido Goldschmiedt und R. Jahoda.
4. „Zur Kenntniss der Opiansäure“, von Guido Goldschmiedt.

Herr Johann Unterweger in Judenburg übersendet eine Abhandlung: „Über Beziehungen der Kometen und Meteorströme zu den Erscheinungen der Sonne“.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus berichtet über den feineren Bau der Pontellidenaugen.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht sieben in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über die Emissionsspectra des Neodym- und Praseodymoxydes und über Neodym haltende Leuchtsteine“. Vorläufige Mittheilung, von Ludwig Haitinger.
2. „Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcindiäthyläther und Triäthylresorcin“, von Alfred Kraus.
3. „Über das Bergapten“, von Cäsar Pomeranz.
4. „Über äthylirtes Salicylaldehyd“, von Moriz Löw.
5. „Über die Constitution des sogenannten Allylcyanides“, von Friedrich Lippmann.
6. „Über das Crotonaldoxim“, von Titus Schindler.
7. „Über Einwirkung von Jodwasserstoff auf einige Amidosäuren“, von Adolph Kwisda.

Ferner überreicht Herr Prof. Ad. Lieben drei Abhandlungen aus dem Grazer Universitätslaboratorium:

1. „Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinaalkaloide“, von Zd. H. Skraup.
2. „Über die α-Orthozinnsäure“, von G. Neumann.
3. „Über den Benzoësäureester des Glycosamins“, von G. Pum.

Der Secretär überreicht einen von den Professoren J. Luksch und J. Wolf an der k. und k. Marineakademie in Fiume verfassten vorläufigen Bericht: „Über die an Bord S. M. Schiff ‚Pola‘ 1890 durchgeführten physikalischen Untersuchungen“.

Ferner überreicht der Secretär eine von dem seither in Wien verstorbenen c. M. Prof. M. Neumayr in Gemeinschaft mit Prof. Dr. V. Uhlig in Prag ausgeführte Arbeit: „Über die von H. Abich im Kaukasus gesammelten Jurafossilien“.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer überreicht folgende Arbeiten aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien:

1. „Quantitative Bestimmung des Carbonyl-Sauerstoffes der Aldehyde und Ketone“, von Dr. H. Strache.

2. „Zur Kenntniss der Überwallungsharze“, von Max Bamberger.
3. „Über die Löslichkeit von Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat in Kochsalzlösungen“, von Carl Reich.

Herr Prof. Dr. E. Zuckerkandl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über das epitheliale Rudiment eines vierten Mahlzahnes beim Menschen“.

Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine vorläufige Mittheilung: „Über Darstellung der Homologen des Chinins“.

Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindiäthyläther und Triäthylresorcin

von

Alfred Kraus.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Herzig und Zeisel[1] haben bei der Äthylirung des Resorcins mit einem grossen Überschuss an Jodäthyl und Kali neben anderen Producten eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_2$ erhalten, welche von ihnen als ein Gemenge des Äthylresorcindiäthyläthers und eines Diäthylresorcinmonoäthyläthers der secundär-tertiären Form angesehen wird.

Es war jedoch den genannten Autoren weder möglich, diese beiden Producte durch Destillation zu trennen, noch auch etwa in Form ihrer Derivate jedes für sich nachzuweisen. Sie mussten sich begnügen, die Zusammensetzung dieses Gemisches auf indirectem Wege durch die Elementaranalyse und Äthoxylbestimmung zu erschliessen.

In der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Herzig-Zeisel'sche Triäthylresorcin hat sich nun ein Weg geboten, wenigstens die eine der Componenten in gut definirter Form, nämlich als Nitrosoäthylresorcinmonoäthyläther abzuscheiden und weiter zu untersuchen.

Resorcindiäthyläther wurde bereits von Aronheim[2] nitrosirt. Er liess auf die verdünnte essigsaure Lösung des Äthers die berechnete Menge Salpetrigsäurelösung (welche in 100 Theilen 11 Theile N_2O_3 und 89 Theile H_2SO_4 enthielt) in der Kälte ein-

[1] Monatshefte, XI, 291.
[2] Berliner Berichte, XII, 30.

wirken und erhielt so ein in Wasser und anderen indifferentei Lösungsmitteln unlösliches gelbes, krystallinisches Product voi der Zusammensetzung $C_8H_9NO_3$, welches sich in Alkalilauge mi braunrother Farbe löste und durch concentrirte Salpetersäure ii einen Dinitroresorcinmonoäthyläther von phenolischem Charakte übergeführt wurde.

Von Weselsky und Benedikt[1] wurde der Resorcindiäthyl äther auf eine andere Art nitrosirt.

Sie liessen auf denselben Amylnitrit und Salzsäure in alko holischer Lösung unter Kühlung einwirken und erhielten au diese Weise dasselbe Product, welches Aronheim dargestell hatte. Durch Einleiten salpetrigsaurer Dämpfe in Äther, welche sehr fein vertheilten Nitrosoresorcinäther suspendirt enthielt, ge lang es obgenannten Chemikern, einen Mononitroresorcinmonc äthyläther zur Darstellung zu bringen.

Da sowohl das Aronheim'sche Dinitroproduct, wie auc der Mononitroresorcinäther Phenole sind, so muss geschlosse werden, dass auch die Muttersubstanz dieser beiden Derivate ei freies phenolisches Hydroxyl enthält.

Die Annahme, dass die Löslichkeit der ursprünglichen Ve bindung in Lauge auf der Gegenwart einer Isonitrosogrup beruhe, und dass jenes der Sauerstoffatome, welches nicht Äthoxyl vorhanden ist, in Form einer CO-Gruppe in der V bindung vorhanden sei, wird durch die Beobachtung von Ar heim, dass der Körper die für alle wahren Nitrosoverbindu charakteristische Liebermann'sche Reaction zeigt, wide Demzufolge spricht auch Aronheim denselben als einfach sirten Monoäthyläther des Resorcins an.

Einen directen Beweis jedoch für die Gegenwart eines Hydroxyls hat er nicht erbracht, ebensowenig war es ihr lich, die Stellung der Nitrosogruppe zu ermitteln. Er ve zwar das Nitrosoproduct zu dem entsprechenden Amin z ciren, dieses war jedoch wegen seiner Unbeständigk weiteren Untersuchung unzugänglich.

Bevor ich an die Untersuchung des oben erwäh äthylresorcins herantrat, habe ich theils zu meiner O

[1] Monatshefte. 188?, S. 8??.

theils um die Lücken der Aronheim'schen Versuche auszufüllen, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindiäthyläther studirt.

Ich erhielt — allerdings in etwas anderer Weise als der genannte Forscher — den Nitrosoresorcinmonoäthyläther mit wesentlich denselben Eigenschaften, die Aronheim angibt, nur bezüglich der Löslichkeit des Körpers wichen meine Beobachtungen von den seinigen ab.

Daneben entstand unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen auch ein Nitrosoresorcindiäthyläther, den Aronheim offenbar nicht beobachtet hat, da er ausdrücklich das Fehlen dieser Verbindung unter den Reactionsproducten der salpetrigen Säure mit Resorcindiäthyläther auffallend findet.

Aus dem Nitrosoresorcinmonoäthyläther konnte ich nach der Baumann'schen Methode ein wohl charakterisirtes Benzoylderivat gewinnen, überdies habe ich die Gegenwart einer Äthoxylgruppe nachzuweisen vermocht. Mit Rücksicht auf die bei Phenolen in neuerer Zeit beobachteten Umlagerungen und auf die Thatsache, dass die salpetrige Säure auffallenderweise schon in der Kälte eine der sonst so fest gebundenen Äthoxylgruppen des Resorcindiäthyläthers abspaltet, demnach dieser Körper sich als ein energisch wirkendes Reagens erweist, im Hinblick endlich auf bekannte Atomverschiebungen, welche die salpetrige Säure bei Verbindungen, die anderen Körperclassen angehören, herbeiführt, dürfte die Bestimmung des Äthoxylgehaltes der Aronheim'schen Nitrosoverbindung wohl nicht als überflüssig erscheinen.

Nach Aronheim's und meinen Versuchen steht es nun fest, dass dem Nitrosoresorcinmonoäthyläther die durch diesen Namen angedeutete Constitution zukommt.

Der durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Herzig-Zeisel'sche Triäthylresorcin von mir gewonnene Körper enthält ebenfalls eine Äthoxylgruppe und ein freies Hydroxyl, welches durch die Darstellung des Monobenzoylderivates nachgewiesen wurde.

Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure wurde dann das Chlorhydrat einer Base von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NO_2$ erhalten, welches leidlich beständig ist.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind auf das Product ohne Einwirkung, eine reactive CO-Gruppe demnach nicht vorhanden.

Durch die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure konnte bloss Oxalsäure (qualitativ nachgewiesen) gewonnen werden.

Auch dieses Product, wie auch die anderen von mir dargestellten Nitrosoproducte zeigen die Liebermann'sche Reaction.

Alles dies zusammengenommen führt zur Formel

$$C_6H_2.NO.C_2H_5\left\langle\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

als dem Ausdrucke für die Constitution des Körpers. Die Entstehung desselben beweist, dass wirklich, wie Herzig und Zeisel dies angenommen, im Triäthylresorcingemenge der Diäthyläther des Äthylresorcins enthalten ist. Der andere Gemengtheil scheint bei der Einwirkung der salpetrigen Säure in der Kälte nicht verändert zu werden. Die Untersuchung desselben, welche nach der Entfernung des einen Triäthylresorcins durch HNO_2 voraussichtlich keine allzu grossen Schwierigkeiten bereiten wird, behalten sich Herzig und Zeisel vor.

A. Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindiäthyläther.

Ausgegangen wurde vom Resorcindiäthyläther, welcher nach den Angaben von Herzig und Zeisel dargestellt und gereinigt worden war.

Ein Theil des Äthers wurde in 10 Theilen Eisessig gelöst und diese Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Hierauf wurde tropfenweise die doppelte Menge des berechneten salpetrigsauren Alkalis zugefügt, wobei stets gekühlt und der Kolben zeitweise geschüttelt wurde. Gleich nach den ersten Tropfen des salpetrigsauren Natrons entsteht Dunkelfärbung, bis die ganze Flüssigkeit von einem dunkelgrünen Niederschlag erfüllt ist.

Etwa eine halbe Stunde nach dem Eintragen des Nitrits geht die Farbe in eine kaffeebraune über, und die Reaction ist als beendet zu betrachten. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird filtrirt.

Aus dem weinrothen Filtrate konnte durch Schütteln mit Äther nur eine geringe Menge einer schmierigen, gefärbten Substanz isolirt werden, welche nicht weiter untersucht wurde.

Die am Filter zurückgebliebenen Krystalle hatten eine gelbgrüne Farbe; sie wurden mit verdünnter Kalilauge in der Kälte behandelt, worin sich der grösste Theil der Krystalle mit dunkelrother Farbe löste, ein Theil jedoch ungelöst blieb. Dieser in Lauge unlösliche Antheil wird später beschrieben werden; er erwies sich als der Nitrosoresorcindiäthyläther. Die kalische Lösung schied, mit verdünnter HCl bis zur sauren Reaction versetzt, einen voluminösen lichtgelben Niederschlag ab, der die ganze Flüssigkeit erfüllte; er wurde abgesaugt und gewaschen.

Obgleich Aronheim angibt, dass sein Product in allen Lösungsmitteln, Lauge ausgenommen, unlöslich ist, so fand ich doch, dass die von mir dargestellte Verbindung sehr schön sowohl aus heissem Wasser, wie aus heissem Alkohol krystallisirt und daher sehr leicht rein erhalten werden kann.

Die aus Wasser erhaltenen Krystalle haben das Aussehen von mattgelben, dünnen Blättchen, während die aus Alkohol gewonnenen Krystalle heller sind und sich durch einen seidenartigen Glanz auszeichnen. Beim Erhitzen tritt bei ungefähr 150° Zersetzung ein, ohne dass die Substanz vorher schmilzt.

Nach der Elementaranalyse besitzt die Verbindung die Zusammensetzung eines Mononitrosoresorcinmonoäthyläthers $C_6H_3.NO.OH.OC_2H_5$.

I. 0·219 *g* der aus Alkohol umkrystallisirten, vacuumtrockenen Substanz lieferten 0·4615 *g* Kohlensäure und 0·1065 *g* Wasser.

II. 0·243 *g* derselben Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·344 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_3NO.OH.OC_2H_5$
C.......	57·47	—	57·48
H.......	5·40	—	5·38
OC_2H_5...	—	27·10	26·94.

Nitrosoresorcindiäthyläther.

Bei der Darstellung des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers wurde erwähnt, dass ein Theil der Krystalle bei der Behandlung mit KOH sich als vollkommen unlöslich darin erwies.

Die am Filter gesammelten Krystalle zeigten eine heliotrope Farbe und wurden durch Waschen mit kaltem Alkohol so lange gereinigt, bis kein Geruch nach Resorcindiäthyläther bemerkbar war, wobei die Farbe in Blassrosa überging.

Die Verbindung löst sich unter theilweiser Zersetzung, die am Nachdunkeln erkennbar ist, in heissem Alkohol. Eine ähnliche Zersetzung scheint auch durch Einwirkung anderer indifferenter Lösungsmittel, falls sie warm angewendet werden, zu erfolgen.

Ich nahm daher vom Umkrystallisiren Abstand und unterwarf die Substanz nach dem Waschen mit kaltem Alkohol, der nur wenig davon aufnimmt, und Trocknen im Vacuum der Elementaranalyse.

I. 0·1975 *g* wie oben erwähnt gereinigter Substanz lieferten 0·446 *g* Kohlensäure und 0·11825 *g* Wasser.

II. 0·190 *g* aus Alkohol umkrystallisirter Substanz lieferten 0·4275 *g* Kohlensäure und 0·1105 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3.NO.(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	
C.....	61·57	61·36	61·53
H.....	6·65	6·46	6·66.

Die Ausbeute des Diäthyläthers ist weitaus geringer als die des Monoäthyläthers. Aus 100 Theilen Resorcindiäthyläther erhielt ich nach obiger Darstellungsweise ungefähr 60 Theile Nitrosoresorcinmonoäthyläther und etwa 20 Theile Nitrosoresorcindiäthyläther. Der Diäthyläther schmilzt bei 122—123° und ist in der Kälte in Chloroform, Benzol und etwas schwerer in Äther löslich.

In concentrirter Schwefelsäure, wie auch in Salzsäure löst er sich mit intensiv blauer Farbe auf, eine Eigenschaft, die

übrigens viele Nitrosoderivate mit ihm gemein haben; durch Wasser entsteht wiederum Entfärbung. Der hiebei gebildete Farbstoff konnte nicht in passender Form isolirt werden.

Benzoylderivat des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde folgenderweise vorgegangen:

Der Äther wurde in einer Stöpselflasche in der zehnfachen Menge 10%iger Natronlauge gelöst, dann die doppelte Menge des berechneten Benzoylchlorids nach und nach zugesetzt und die Flasche heftig geschüttelt. Bald fiel ein gelber, flockiger Niederschlag heraus, der sich bei weiterem Schütteln noch vermehrte. Die Krystalle wurden am Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Die aus Alkohol gewonnene Verbindung zeigte schöne gelbe Krystalle, die bei 155° schmolzen.

Die Elementaranalyse ergab, dass die Hydroxylgruppe des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers hier durch den Benzoylrest ersetzt worden war.

I. 0·251 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten 0·610 *g* Kohlensäure und 0·105 *g* Wasser.

II. 0·295 *g* vacuumtrockener Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Limpricht 0·01563 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_3.NO.OC_2H_5.C_7H_5O_2$
C.	66·28	—	66·42
H.	4·65	—	4·79
N.	—	5·29	5·16.

B. Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Gemenge der Triäthylresorcine.

Herzig und Zeisel erhielten bei der Äthylirung des Resorcins nächst dem Resorcindiäthyläther als zweite grössere Fraction ein bei 146—151° (19 *mm* Druck) übergehendes, gelbliches Öl, welches aber nicht homogen ist, sondern ein Gemenge von

wechselnden Quantitäten zweier Verbindungen darstellt, die sich durch die Zahl der Äthoxylgruppen von einander unterscheiden. Bei der Verbrennung lieferte das Öl Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen, die mit der von der Formel $C_6H_3(C_2H_5)_3O_2$ geforderten gut übereinstimmten.

Aus dem Äthoxylgehalte dieses Gemenges und seinem Verhalten gegen HCl und HJ glaubten Herzig und Zeisel mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen zu dürfen, dass hier die Verbindung $C_6H_3(C_2H_5).(OC_2H_5)_2$ also ein Homologes des Resorcindiäthyläthers, und zwar in grösserer Menge auftretend, und ferner die nur eine Äthoxylgruppe enthaltende Verbindung $C_6H_3(C_2H_5)_2(OC_2H_5).O$ vorliege.

Da diese Verbindungen sehr nahe liegende Siedepunkte haben, konnten sie durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, glaube ich in der Einwirkung der salpetrigen Säure einen Weg zur Trennung dieser Verbindungen ermittelt zu haben.

Nitrosoäthylresorcinmonoäthyläther.

Das Triäthylresorcin wurde in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und in diese Lösung etwas mehr als ein Moleculargewicht einer Natriumnitritlösung für je ein Moleculargewicht Triäthylresorcin eintropfen gelassen. Die Mischung wird erwärmt und zu der warmen Lösung so lange tropfenweise concentrirte HCl zugesetzt, bis die Flüssigkeit eine braungrüne Färbung angenommen hat.

Nach beendeter Reaction verdünnt man mit Wasser, wobei sich die Flüssigkeit mit einem flockigen Niederschlag erfüllt, der anfangs grün gefärbt ist, beim Stehen jedoch eine rothgelbe Farbe annimmt.

Aus dem Filtrate der krystallinischen Ausscheidung gewann ich durch Ausäthern einen öligen Körper. Dieses Öl, sowie auch das den Krystallen noch anhaftende enthielt unzweifelhaft den zweiten Gemengtheil des Gemisches, von dem ich ausgegangen war; es wurde zur weiteren Untersuchung vorläufig beiseite gestellt.

Die am Filter gesammelten und gewaschenen Krystalle wurden in KOH gelöst, die kalische Lösung zur Beseitigung des emulsionirenden Öles mit Äther geschüttelt.

Die vom Äther abgezogene Lösung schied beim Ansäuern einen voluminösen, gelben Niederschlag ab. Derselbe löst sich in der Kälte nur in Alkalien, in der Wärme in Wasser und den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus heissem Benzol krystallisirt die Verbindung in schönen gelben Prismen und wurde in dieser Form der Elementaranalyse unterzogen.

I. 0·2035 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·45775 *g* Kohlensäure und 0·1195 *g* Wasser.

II. 0·2305 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergab bei der Äthoxylbestimmung 0·5283 *g* Jodsilber.

III. 0·2552 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Limpricht 0·01896 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_6H_2.NO.C_2H_5.OH.O_2C_5H$
C......	61·35	—	—	61·53
H......	6·52	—	—	6·66
OC_2H_5..	—	22·91	—	23·07
N......	—	—	7·42	7·18.

Wie vorauszusehen war, liegt hier das Nitrosoderivat des äthylirten Resorcinmonoäthyläthers vor, das in vieler Beziehung das vollkommene Analogon des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers bildet. Seine Ausbeute betrug ungefähr 60% des Ausgangsmaterials.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper bei ungefähr 150°, ohne vorher zu schmelzen. Behandelt man mit Reductionsmitteln, so entsteht eine Base, die viel beständiger ist als die analoge des Nitrosoresorcinäthers.

Salpetersäure oxydirt zu Nitroproducten; doch scheint die Oxydation hiebei nicht stehen zu bleiben, sondern bis zu Oxalsäure vorzuschreiten.

Benzoylderivat des Nitrosoäthylresorcinmonoäthyläthers.

Diese Verbindung wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie die analoge des Nitrosoresorcinäthers.

Die Krystalle, welche denen der analogen Verbindung täuschend ähnlich sind, erwiesen sich als in KOH unlöslich und zeigten einen Schmelzpunkt von 141—142°.

Bei der Analyse lieferte die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz folgende Werthe:

I. 0·2448 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten 0·613 *g* Kohlensäure und 0·130 *g* Wasser.

II. 0·2855 *g* vacuumtrockener Substanz ergaben bei der Stickstoffbestimmung nach Limpricht 0·013907 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_2.NO.C_2H_5.OC_2H_5.C_7H_5O_2$
C.....	68·29	—	68·23
H.....	5·90	—	5·69
N.....	—	4·87	4·68.

Reduction des Nitrosoäthylresorcinmonoäthyläthers.

Ein Theil des Äthers wurde mit der doppelten Menge des berechneten Quantums klein zerschnittener Zinnfolie und mit der nothwendigen Menge HCl versetzt. Nach beendeter Reduction wurde mit Wasser verdünnt, in die Lösung Schwefelwasserstoffgas geleitet und vom abgeschiedenen Schwefelzinn abfiltrirt.

Durch Sättigen mit Na_2CO_3 wird die Base in weissen, krystallinischen Flocken abgeschieden, die sich an der Luft bald zersetzen und eine violette Farbe annehmen.

Es wurde daher das Filtrat vom Schwefelzinn durch Abdestilliren im Vacuum auf ein kleines Volumen eingeengt. Bald schieden sich weisse Blättchen des Chlorhydrats der Base ab, welche im Vacuum vollständig getrocknet und der Elementaranalyse unterzogen wurden.

I. 0·2205 *g* Substanz gaben 0·4475 *g* Kohlensäure und 0·132 *g* Wasser.

II. 0·30175 *g* Substanz lieferten bei der Chlorbestimmung 0·49881 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_2NH_2.HCl.C_2H_5.OH.OC_2H_5$
C.....	54·89	—	55·19
H.....	6·92	—	7·35
Cl	—	16·53	16·28.

Über das Bergapten

von

Dr. C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

I.

Das ätherische Öl aus den Fruchtschalen von *Citrus Bergamia, Auronticae*, welches in der Parfumerie eine ausgedehnte Verwendung findet, scheidet beim längeren Aufbewahren einen gelblichen Bodensatz ab, der sich bei näherer Untersuchung als ein Magma von Krystallen erweist. Befreit man diesen Bodensatz durch Abpressen und Waschen mit kaltem Alkohol von dem anhängenden ätherischen Öl und krystallisirt ihn schliesslich aus kochendem Alkohol um, so erhält man das in Nadeln krystallisirende Stearopten des Bergamottöls,[1] das als Bergapten, Bergamottcampher, schon in den ersten Decennien dieses Jahrhunderts bekannt war.

Die ersten Angaben über die Zusammensetzung des Bergaptens rühren von Mulder[2] her, welcher dasselbe bei Gelegenheit seiner Untersuchung der ätherischen Öle, im Jahre 1839 analysirte.

In demselben Jahre veröffentlichte Ohme[3] eine im Laboratorium Wöhler's ausgeführte Arbeit, „Über die Zusammensetzung des Bergamottöls", in welcher ebenfalls zwei Analysen des Bergaptens vorkommen. Erst vier Jahrzehnte später wurde

[1] Kalbrunner, Baumgärtner's Jahrb. d. Phys., 8, S. 367.

[2] Liebig's Annalen, 31, S. 70.

[3] Liebig's Annalen, 31, S. 132.

die Untersuchung dieses Stearoptens von Franke[1] wieder aufgenommen, welcher demselben die zweifellos falsche Formel $C_{17}H_{16}O_5$ beilegte und nichts weiter constatirte als, dass das Bergapten ein sehr resistenter Körper sei.

Im Nachstehenden erlaube ich mir nun meine eigenen Versuche zur Feststellung der Formel und der Structur des Bergaptens mitzutheilen.

Das zur Untersuchung verwendete Präparat stammte aus der bekannten Fabrik ätherischer Öle von Schimmel & Comp. Behufs Reinigung wurde das käufliche Bergapten zum Theil sublimirt, zum Theil aus Alkohol umkrystallisirt. Das Bergapten stellt zarte, weisse, seidenglänzende Nadeln dar, die geschmacklos und bei gewöhnlicher Temperatur auch geruchlos sind, beim Erhitzen jedoch aromatisch riechende Dämpfe entwickeln. Es löst sich nur schwer in kaltem Alkohol, leichter dagegen in siedendem Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol und warmem Phenol. In kaltem Wasser ist es unlöslich. Kochendes Wasser nimmt nur Spuren davon auf, die sich beim Erkalten wieder ausscheiden. Das Bergapten schmilzt bei 188° C., bei welcher Temperatur es auch schon sublimirt. Mulder und Ohme geben die Schmelztemperatur des Bergaptens mit 205° C. an: der Unterschied ist vielleicht auf die Verschiedenheit der Methoden, nach welchen die Schmelzpunkte bestimmt wurden, zurückzuführen. Zur Analyse wurde sowohl das sublimirte, als auch das aus Alkohol umkrystallisirte Bergapten verwendet. Die Analyse ergab:

I. 0·1757 *g* sublimirten Bergaptens lieferten 0·4270 *g* CO_2 und 0·0579 *g* Wasser.

II. 0·2096 *g* sublimirten Bergaptens lieferten 0·5094 *g* CO_2 und 0·0702 *g* Wasser.

III. 0·1930 *g* sublimirten Bergaptens lieferten 0·4690 *g* Kohlendioxyd und 0·0662 *g* Wasser.

IV. 0·2102 *g* aus Alkohol krystallisirten Bergaptens lieferten 0·5126 *g* CO_2 und 0·0700 *g* Wasser.

---

[1] Dissertation, Erlangen, 1880.

Daraus in 100 Theilen Bergapten:

	Gefunden				Berechnet für C_3H_2O
	I.	II.	III.	IV.	
C....	66·27	66·24	66·27	66·51	66·66
H....	3·65	3·72	3·81	3·69	3·70.

Mulder und Ohme verwendeten zur Berechnung ihrer Analysen noch das falsche Atomgewicht des Kohlenstoffes von Berzelius $C = 12 \cdot 24$ und fanden daher den Kohlenstoffgehalt des Bergaptens um etwa $0 \cdot 5\%$ zu hoch. Berechnet man nun aus den von ihnen gewogenen Kohlensäuremengen den Kohlenstoff mit Zuhilfenahme des richtigen Atomgewichtes $C = 12$, dann stimmen ihre Analysen mit den meinigen recht gut überein.

Nachdem das Verhältniss der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome im Bergapten durch die Analyse festgestellt war, suchte ich das Moleculargewicht desselben zu ermitteln. Ich bediente mich hiezu der kryoskopischen Methode und führte die entsprechenden Versuche im Beckmann'schen Apparate aus. Als Lösungsmittel verwendete ich Phenol; Benzol und Eisessig erwiesen sich als unbrauchbar, da selbst verdünnte Lösungen beim Abkühlen Bergapten abscheiden.

Die Schmelzpunktsdepression einer $1 \cdot 665\%$igen Phenollösung von Bergapten betrug $0 \cdot 57°$ C.[1] Daraus berechnet sich das Moleculargewicht des Bergaptens zu

222,

während die Theorie für

$$(C_3H_2O)_4 = C_{12}H_8O_4$$

216

verlangt.

Das Bergapten, welchem somit die Formel $C_{12}H_8O_4$ zukommt, ist in Alkalicarbonaten selbst in der Siedhitze unlöslich. Kalilauge löst es erst beim längeren Kochen auf und aus der alkalischen Lösung fällt durch Zusatz von Mineralsäuren oder durch

[1] Moleculardepression des Phenols = 76°.

Einleiten von Kohlendioxyd wieder unverändertes Bergapten heraus. Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Stearopten ist genau dieselbe wie die des wässerigen, was der folgende Versuch beweist.

1 *g* Bergapten und 10 *g* Kaliumhydroxyd wurden mit 50 cm^3 Alkohol 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung in zwei Hälften getheilt. Die eine Hälfte wurde mit Schwefelsäure angesäuert, in die andere dagegen Kohlendioxyd eingeleitet: in beiden Fällen entstand ein weisser Niederschlag. Der ausgeschiedene Körper erwies sich nach dem Auswaschen und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, durch seinen Schmelzpunkt 187° C., als identisch mit dem Bergapten. Das Gewicht des zurückgewonnenen Stearoptens betrug nahezu 1 *g*.

Essigsäureanhydrid wirkt auf das Bergapten nicht ein. Man kann letzteres mit der fünffachen Gewichtsmenge Anhydrid im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang bis auf 160° erhitzen, ohne dass es durch diese Behandlung irgendwelche nennenswerthe Veränderung — eine geringe Bräunung abgerechnet — erleiden würde.

Phenylhydrazin ist ohne jede Wirkung auf das Bergapten. Kochende Salzsäure verändert dasselbe ebenfalls nicht. Erhitzt man es dagegen mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure im Einschlussrohr auf 170° C., so entweicht beim Öffnen des letzteren ein Gas, das angezündet mit grüngesäumter Flamme verbrennt (Chlormethyl). Der Röhreninhalt stellt eine kohlige Masse dar die von der Salzsäure abfiltrirt und mit kochendem Alkohol behandelt, ein zur Untersuchung wenig einladendes harziges Product liefert. Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 verwandelt das Bergapten in der Siedhitze, unter Abspaltung von Jodmethyl, in ein braunes Harz.

Drei nach der Zeisel'schen Methode ausgeführte Methoxylbestimmungen ergaben ein nur wenig befriedigendes Resultat. Ich fand in 100 Theilen Bergapten:

I.	II.	III.
11·0	12·42	12·12

Theile Methoxyl, während die Theorie für eine Methoxylgruppe im Bergaptenmolekül 14·35% Methoxyl verlangt. Als ich jedoch die Methoxylbestimmungen statt mit Jodwasserstoffsäure allein, nach den Angaben von Herzig[1] mit einem Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Essigsäureanhydrid wiederholte, erhielt ich Zahlen, die mit den berechneten recht gut übereinstimmten.

I. 0·1976 *g* Bergapten lieferten 0·2170 *g* Jodsilber.

II. 0·2364 *g* Bergapten lieferten 0·2597 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen Bergapten:

Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_5O_3(OCH)_3$
I.	II.	
14·48	14·49	14·35

Theile Methoxyl.

Einwirkung von Jodmethyl und KOH auf das Bergapten

5 *g* Bergapten wurden mit 3 *g* KOH und 150 cm^3 Methylalkohol eine halbe Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurden 8·5 *g* Jodmethyl hinzugefügt und das Erhitzen solange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit neutral reagirte, was nach etwa 5 Stunden der Fall war. Aus dem Reactionsproduct wurde der Methylalkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand mit Wasser versetzt.

Der in Wasser unlösliche Theil des Rückstandes wurde durch Filtration von dem löslichen getrennt, mit Wasser ausgewaschen und in kochendem Alkohol gelöst. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten seidenglänzende Krystalle aus, die durch ihren Schmelzpunkt 187° als unverändertes Bergapten erkannt wurden.

Die Mutterlauge vom Bergapten hinterliess nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade ein gelblich gefärbtes Öl, das über Schwefelsäure gestellt, nach einigen Tagen zu einem weissen Krystallkuchen erstarrte.

Der so erhaltene Körper stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol mikroskopische Prismen dar, die bei 52° C. schmelzen.

[1] Herzig, Monatshefte für Chemie, 9, S. 544.

und in Alkohol, Äther und Chloroform bedeutend leichter löslich sind als das Bergapten. In Alkalien ist der neue Körper wie das letztere unlöslich.

Die Elementaranalyse dieses Derivates ergab:

I. 0·2618 *g* Substanz lieferten 0·6134 *g* CO_2 und 0·1270 *g* Wasser.

II. 0·1961 *g* Substanz lieferten 0·4613 *g* CO_2 und 0·0904 *g* Wasser.

Daraus in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{14}O_5$
	I.	II.	
C	63·9	64·11	64·12
H	5·38	5·1	5·34.

Der in Wasser lösliche Theil des Reactionsproductes von Jodmethyl und Kaliumhydroxyd auf das Bergapten enthält ausser Jodkalium noch eine andere Substanz.

Durch Zusatz von Salzsäure wird nämlich aus der Lösung ein gelbes Harz gefällt, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol einen vom Bergapten und dem vorher erwähnten Derivat $C_{14}H_{14}O_5$ ganz verschiedenen, in rhombischen Täfelchen krystallisirenden, Körper liefert. Derselbe schmilzt bei 138° C. und löst sich leicht in Alkohol, Alkalien und Alkalicarbonaten; ist also offenbar eine Säure.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

0·1665 *g* Substanz lieferten 0·3820 *g* CO_2 und 0·073 *g* Wasser.

Daraus in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_5$
C	62·57	62·9
H	4·87	4·83.

Die Verbindung $C_{13}H_{12}O_5$, welche ich — aus Gründen, die ich später angeben werde — Methylbergaptensäure nenne.

unterscheidet sich von der vorher beschriebenen $C_{14}H_{14}O_5$ durch ein Minus von CH_2, verhält sich also zu dieser wie eine einbasische Säure zu ihrem Methylester. Es war daher naheliegend, anzunehmen, dass der Körper $C_{14}H_{14}O_5$ den Methylester der Methylbergaptensäure darstelle; und in der That erhielt ich auch durch Verseifen von $C_{14}H_{14}O_5$ mit alkoholischem Kali eine Säure, die sich durch Schmelzpunkt (138° C.) und Krystallform als identisch mit der Methylbergaptensäure erwies.

Das Derivat $C_{14}H_{14}O_5$ ist somit der Methylbergaptensäuremethylester.

Lässt man Äthyljodid und Ätzkali unter ähnlichen Bedingungen, wie ich das beim Methyljodid angegeben habe, auf das Bergapten einwirken, so erhält man das der Methylbergaptensäure entsprechende Äthylderivat, welches ich als Äthylbergaptensäure bezeichnen will.

Die Äthylbergaptensäure stellt schief abgeschnittene Prismen oder zu Zwillingen und Büscheln vereinigte Nadeln dar, die bei 142° schmelzen. In ihren übrigen Eigenschaften verhält sich die Äthylsäure genau ebenso wie die Methylbergaptensäure.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2036 *g* Substanz lieferten 0·4773 *g* CO_2 und 0·0982 *g* Wasser.

II. 0·2862 *g* Substanz lieferten 0·6705 *g* CO_2 und 0·1375 *g* Wasser.

Daraus in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{14}O_5$
	I.	II.	
C	63·93	63·89	64·12
H	5·35	5·33	5·34

Das soeben beschriebene Verhalten des Bergaptens gegen Alkyljodide gestattet einen tiefen Einblick in den Bau seines Moleküls.

Die Methyl- und Äthylbergaptensäure leiten sich nämlich vom Bergapten durch Addition der Elemente des Methyl- respective Äthylalkohols ab:

$$C_{12}H_8O_4 + CH_3OH = C_{13}H_{12}O_5$$

Bergapten — Methylbergaptensäure

$$C_{12}H_8O_4 + C_2H_5OH = C_{14}H_{14}O_5$$

Bergapten — Äthylbergaptensäure

Das Bergapten $C_{12}H_8O_4$ ist somit das innere Anhydrid einer einbasischen Oxysäure $C_{12}H_{10}O_5 = C_{11}H_8O_2\left\langle\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$, welche ich Bergaptensäure nenne. Die Bergaptensäure besteht aber nur in alkalischer Lösung und geht, auf Zusatz von Säuren aus derselben abgeschieden, unter Abspaltung von Wasser, in ihr Anhydrid $C_{11}H_8O_2\left\langle\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix}\right. = C_{12}H_8O_4$ das Bergapten über.

Genau ebenso wie das Bergapten verhalten sich aber das Cumarin und von den Oxycumarinen diejenigen, deren Phenolwasserstoff durch Alkylgruppen ersetzt ist, also: das Methylumbelliferon, Dimethylaesculetin, Dimethyldaphnetin e. t. c. Alle diese Verbindungen lösen sich erst nach längerem Kochen in Kalilauge und werden aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Säuren wieder unverändert abgeschieden. Beim Behandeln derselben mit Jodmethyl und Atzkali entstehen aus ihnen, durch Addition der Elemente des Methylalkohols, respective Methyläthers, die entsprechenden Methylsäuren und die Methylester der letzteren; wie dies ja durch die ausführlichen Arbeiten von Wiliamson, Perkin, Tiemann, Will und Anderer zur Genüge bekannt ist. Es war daher naheliegend anzunehmen, dass das Bergapten ebenfalls ein cumarinartiger Körper sei und ich stellte mir vor Allem die Frage, von welchem Phenol sich dasselbe ableite.

In dieser Richtung hatte die Kalischmelze schon mehrmals gute Dienste geleistet; so erhielt Delalande durch Verschmelzen des Cumarins mit Ätzkali Salicylsäure und Tiemann durch einen ähnlichen Vorgang aus dem Umbelliferon die β-Resorcylsäure: ich versuchte daher auf demselben Wege Aufschluss über die Constitution des Bergaptens zu erlangen.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf das Bergapten.

1 *g* Kaliumhydroxyd, in wenig Wasser gelöst, wurde mit 1 *g* Bergapten bis zur Auflösung des letzteren in einer Silberschale gekocht, hierauf noch 9 *g* KOH zugefügt und das Gemenge solange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe der Schmelze auf Zusatz von Schwefelsäure kein Bergapten mehr abschied. Durch Eingiessen der Schmelze in verdünnte Schwefelsäure erhielt ich eine klare, gelblich gefärbte, deutlich nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Nach dem Ausschütteln derselben mit Äther und Abdestilliren des letzteren hinterblieb ein gelbes Harz, das zum grössten Theil in Wasser löslich war. Die wässerige Lösung desselben wurde mit Bleiacetat versetzt, von der geringen Menge eines entstandenen Niederschlages abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoff entbleit und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Abdampfrückstand stellt, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, kleine weisse Blättchen dar, die, bei 100° getrocknet, einen Schmelzpunkt von 208° C. aufweisen. Die wässerige Lösung dieses Körpers schmeckt eigenthümlich süss und scheidet mit einer verdünntalkoholischen Vanillinlösung und Salzsäure, einen rothen, mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit, versetzt, einen rubinrothen, Niederschlag ab. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird von derselben intensiv rothviolett gefärbt.

Die soeben angeführten Eigenschaften und Reactionen des fraglichen Körpers lassen es zweifellos erscheinen, dass derselbe mit dem Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ identisch ist. Die Ausbeute an Phloroglucin betrug nahezu 0·1 *g*.

Aus den angeführten Thatsachen ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass das Bergapten $C_{12}H_8O_4$ ein Derivat des vom Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ sich ableitenden Dioxycumarins $C_9H_6O_4$ ist. Da ferner das Bergapten durch Kochen mit alkoholi-

schem Kali nicht verseift wird, dagegen eine durch Halogenwasserstoffsäuren leicht abspaltbare Methylgruppe enthält, so ist eines der drei am Benzolkern befindlichen Sauerstoffatome des dem Bergapten zu Grunde liegenden Dioxycumarins an Methyl gebunden.

```
       C—O———CO
      /\       |
   HC    C—CH = CH
    |    |
  HOC    COH
      \/
       C
       H
```

Dioxycumarin

```
       C—O———CO                    C—O———CO
      /\       |                  /\       |
   HC    C—CH = CH             HC    C—CH = CH
    |    |                      |    |
  HOC    COCH3               CH3OC    COH
      \/                          \/
       C                           C
       H                           H
```

Methyldioxycumarine

Vergleicht man nun die Formel des Methyldioxycumarins $C_{10}H_8O_4$ mit der des Bergaptens $C_{12}H_8O_4$ und zieht gleichzeitig in Betracht, dass von den vier Sauerstoffatomen im Molekül des letzteren, zwei zur Bildung des Cumarinringes dienen, das dritte an Methyl gebunden ist und das vierte am Benzolkern befindliche Sauerstoffatom nicht als Hydroxyl darin enthalten sein kann — weil das Bergapten in kalter Kalilauge unlöslich ist und mit Essigsäureanhydrid behandelt kein Acetylderivat liefert — so bleibt für die restirenden zwei Kohlenstoffatome des Bergaptenmoleküls keine andere Anordnung übrig als die folgende

```
                 O
                 C
                /\
CH ——— C          C
||     |          |
CH—O—C            CO
                \/
                 C
```

Ein Körper von ähnlicher Structur ist aber bereits bekannt: es ist dies nämlich das zuerst von **Fittig** und **Ebert**,[1] durch Destillation der Cumarilsäure $C_9H_6O_3$ mit Kalk, später von **Rössing**[2] durch Erhitzen von Aldehydphenyloxyessigsäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat, erhaltene Cumaron C_8H_6O

```
                H
                C
              /   \
CH---C             CH
 ||   |             |
CH—O—               CH
              \   /
                C
                H
```

In jüngster Zeit haben **Krämer** und **Spilker**[3] denselben Körper auch unter den Destillationsproducten des Steinkohlentheers aufgefunden.

Das Bergapten wäre somit der Methyläther eines Oxycumarins, das sich vom Cumaron ableitet und zu letzterem in derselben Beziehung steht, wie etwa das Methylumbelliferon zum Benzol:

C_6H_6 Benzol	$C_9H_5O_2(OCH_3)$ Methylumbelliferon
C_8H_6O Cumaron	$C_{11}H_5O_3(OCH_3)$ Bergapten

Um nun die Richtigkeit der Auffassung des Bergaptens als eines Körpers von obiger Structur zu beweisen, habe ich noch die Einwirkung des Natriumamalgams auf die Methylbergaptensäure und die des Broms auf das Bergapten studirt.

Das Cumaron addirt leicht zwei Bromatome und gibt das Cumarondibromid. Die Cumarine nehmen ebenfalls zwei Bromatome auf, spalten aber leicht Bromwasserstoff ab und verwandeln sich in die in der Seitenkette bromirten Monobromcumarine: so entsteht z. B. aus dem Diäthyldaphnetin durch Einwirkung von Brom bloss das Monobromdiäthyldaphnetin:

---

[1] **Liebig**'s Annalen, 216, p. 168.
[2] Berl. Ber., 17, S. 3000.
[3] Berl. Ber., 23, S. 1076.

$$C_6H_2\left\langle\begin{matrix}(OC_2H_5)_2 \\ O-CO \\ C_2H_2\end{matrix}\right. \qquad C_6H_2\left\langle\begin{matrix}(OC_2H_5)_2 \\ O-CO \\ C_2HBr\end{matrix}\right.$$

Diäthyldaphnetin — Monobromdiäthyldaphnetin

Beim Behandeln mit Natriumamalgam nehmen die Alkylcumarinsäuren zwei Wasserstoffatome auf, in die Hydrosäuren übergehend, das Cumaron wird dagegen von Natriumamalgam nicht angegriffen.

Es war daher zu erwarten, dass das Bergapten, welches gleichzeitig ein Cumaron und Cumarin darstellt, die Eigenschaften beider Körper in sich vereinigen werde: der Versuch hat auch diese Erwartung bestätigt.

Einwirkung von Brom auf das Bergapten.

Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 1 *g* Bergapten in 80 *g* Chloroform wurden 1·5 *g* Brom (entsprechend 4 Atomen Br auf 1 Molekül Bergapten), ebenfalls in Chloroform gelöst, allmälig hinzugefügt. Die Flüssigkeit entfärbte sich rasch und erst die letzten Paar Tropfen der Bromlösung bewirkten eine bleibende Gelbfärbung. Während der ganzen Dauer der Reaction war nur eine geringe Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar, die sich aber vermehrte, als ich das Reactionsproduct in eine Glasschale brachte, um das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten zu lassen. Nach einigen Stunden schieden sich kleine Kryställchen ab, die von der Mutterlauge abfiltrirt und mit etwas Chloroform gewaschen auf einer Thonplatte getrocknet wurden.

Das so erhaltene Bromderivat stellt kleine in Chloroform leich lösliche Prismen dar. Es ist sehr unbeständig und zersetzt sich schon nach mehrtägigem Aufbewahren unter Gelbfärbung.

Eine mit demselben vorgenommene Brombestimmung ergab:

0·1978 *g* Substanz lieferten 0·2413 *g* Bromsilber.

Daraus in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_7O_4Br_3$
Br.....	51·92	52·67.

Der fragliche Körper ist also offenbar das Monobrombergaptendibromid $C_{12}H_7O_4Br_3$, das aus dem Bergapten, welches zwei doppelte Bindungen in den Seitenketten besitzt, durch Addition von vier Bromatomen und nachherige Abspaltung eines Bromwasserstoffmoleküls entstanden war.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die Methylbergaptensäure $C_{13}H_{12}O_5$.

0·5 *g* Methylbergaptensäure in Natriumcarbonat gelöst, wurden 12 Stunden lang mit einem sehr grossen Überschuss von 2%igem Natriumamalgam stehen gelassen, hierauf die alkalische Flüssigkeit nach Entfernung des Quecksilbers mit Salzsäure angesäuert. Die Flüssigkeit trübte sich milchig, und nach einiger Zeit schied sich am Boden des Gefässes eine gelbliche Masse ab, die nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol eine, in weissen Nädelchen krystallisirende, bei 122° schmelzende Säure lieferte.

Eine mit derselben vorgenommene Elementaranalyse ergab:

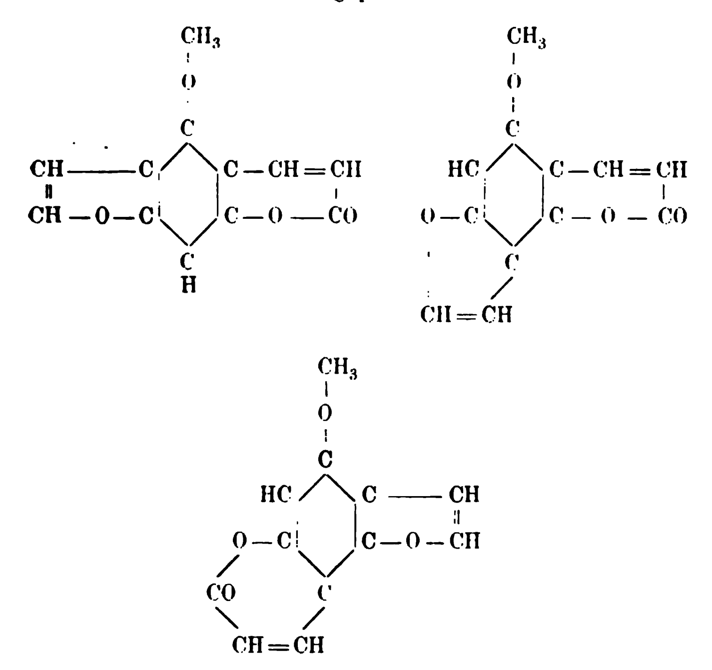
0·1338 *g* Substanz lieferten 0·3063 *g* Kohlendioxyd und 0·0682 *g* Wasser.

Daraus in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5$
C.....	62·43	62·40
H.....	5·66	5·6.

Die neue Säure ist aus der Methylbergaptensäure $C_{13}H_{12}O_5$ durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen entstanden: ich nenne sie daher Methylhydrobergaptensäure.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass dem Bergapten $C_{12}H_8O_4$ eine der drei folgenden Structurformeln zukommt:



Weitere Beweise für diese Ansicht hoffe ich in einer nächsten Mittheilung zu bringen.

Über äthylirten Salicylaldehyd

von

Moriz Löw.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Perkin hat in seiner Arbeit über Äthylsalicylwasserstoff [1] die Constitution desselben mit der Formel

```
         COC₂H₅
     HC ╱    ╲ CCOH
       │      ║
     HC ╲    ╱ CH
          CH
```

angegeben.

Was man damals über die chemischen Vorgänge bei der Alkylirung von Phenolen mit Jodalkyl und Kali wusste, hat ihn zu dieser Annahme vollauf berechtigt.

Die umfangreichen Arbeiten von Herzig und Zeisel über Bindungswechsel bei Phenolen [2] liessen die Vermuthung aufkommen, dass auch hier die Äthylgruppe direct und nicht erst durch Vermittlung von O an C gebunden sei, was durch die Annahme eines Bindungswechsels im Sinne der nachfolgenden Formeln in den Bereich der Möglichkeit gerückt erscheint.

```
       COH                    CO                        CO
  HC ╱    ╲ C—CHO        HC ╱   ╲ C ╱ H           HC ╱   ╲ C ╱ Ae
    ║      │               ║     │   ╲ CHO          ║     │   ╲ CHO
  HC ╲    ╱ CH           HC ╲   ╱ CH              HC ╲   ╱ CH
       CH                     CH                        CH
       I.                     II.                       III.
```

---

[1] Annalen, 1868, S. 306.

[2] Monatshefte, 1888.

Der Salicylaldehyd der tertiären Form (I) könnte durch Wasserstoffwanderung in seine secundäre Modification übergehen, deren Methin in unmittelbarer Nähe zweier Carbonyle befindlich, jenen Grad von Reactivität zeigen könnte, wie die Methylengruppe des Malonsäureesters. Der Eintritt von Kalium für das H dieser Methingruppe, und nachfolgender Ersatz des Metallatoms durch Alkyl war also nicht ausgeschlossen.

Die diesbezüglichen Vorversuche schienen zu einer Untersuchung in der angedeuteten Form zu ermuntern. Der Äthoxylgehalt von rohem, nach Perkin dargestelltem äthylirten Salicylaldehyd erreichte nicht einmal die Hälfte des für Äthoxylbenzaldehyd berechneten. In der Folge hat sich herausgestellt, dass der Grund hiefür nicht in einer Beimengung des durch Formel III veranschaulichten Isomeren, sondern in einer unvollständigen Zerlegung des Äthylsalicylwasserstoffes durch Jodwasserstoff liegt. Es scheint beim Erhitzen der Verbindung mit Jodwasserstoffsäure ein in der wässerigen Säure vollkommen unlösliches, harziges, noch Äthoxyl enthaltendes Product zu entstehen, das nicht weiter angegriffen wird. Als ich nach der Vorschrift von Herzig,[1] sowie Herzig und Zeisel[2] der Jodwasserstoffsäure vor ihrer Verwendung zur Äthoxylbestimmung Essigsäureanhydrid zufügte, erhielt ich beim inzwischen gereinigten Äthylsalicylaldehyd, der ohne Essigsäureanhydridzusatz viel zu geringen Äthoxylgehalt ergeben hatte, im Sinne der Perkin'schen Formel richtige Äthoxylzahlen.

Eines der Ergebnisse meiner Untersuchung besteht somit in dem Nachweise, dass der Perkin'sche Äthylsalicylaldehyd äthoxylirter Benzaldehyd ist. Ich habe diese Verbindung, die von Perkin als Öl beschrieben wurde, krystallisirt und anscheinend in reinerem Zustande gewonnen, als dieser Forscher.

Zur näheren Charakteristik desselben, habe ich das bisher noch nicht dargestellte Oxim, aus diesem einerseits das *o* äthoxylirte Benzylamin, und anderseits das *o*-äthoxylirte Benzonitril dargestellt. Aus letzterem liess sich das *o*-äthoxylirte Benzamid und die *o*-äthoxylirte Benzoësäure gewinnen.

---

[1] Quercetin und seine Derivate. Monatshefte 1888, S. 537.

[2] Äthylirung von Resorcin, Monatshefte 1890, V. Mittheilung.

Äthylirung des Salicylaldehydes mittelst Jodäthyl und Kali.

In einem Kolben wurde alkoholisches Kali auf dem Wasserbade und Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, während eine Mischung von Jodäthyl und Salicylaldehyd durch einen Tropftrichter langsam zufloss. Für ein Moleculargewicht Aldehyd wurden drei Moleculargewichte Jodäthyl und Kali verwendet. Erhitzt wurde bis zum Verschwinden der alkoholischen Reaction; der Kolbeninhalt nimmt alsdann eine gelbliche Farbe an. Nach dem Abdestilliren der leichtflüchtigen Antheile löst man durch Zusatz von Wasser bei der Reaction gebildetes Jodkalium, schüttelt mit Äther aus. Die ätherische Ausschüttlung wird mit wässeriger Kalilauge geschüttelt, bis sie sich nicht mehr färbt. Sodann wäscht man die ätherische Ausschüttlung noch mehrmals mit Wasser. Nach Abdestilliren des Äthers, destillirt man den Rückstand, der fast nur äthylirten Salicylaldehyd enthält, im Vacuum, vorerst aus dem Wasserbade, hierauf aber aus dem Ölbade ab. Die Antheile, die bei einer Temperatur von 143 bis 147°, Druck 25 *mm*, übergingen, erwiesen sich bei der Verbrennung als reiner äthylirter Salicylaldehyd.

Die Elementaranalysen ergaben:

I. 0·32025 *g* Substanz lieferten 0·84135 *g* CO_2 und 0·19225 *g* H_2O.

II. 0·165 *g* Substanz lieferten 0·4340 *g* CO_2 und 0·0985 *g* H_2O.

Äthoxylbestimmungen (mit Essigsäureanhydrid) ergaben:

I. 0·2130 *g* Substanz lieferten 0·332 *g* AgJ.

II. 0·225 *g* Substanz lieferten 0·34875 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4 \langle {OC_2H_5 \atop COH}$
	I.	II.	im Mittel	
C	71·66	71·74	—	72
H	6·66	6·63	—	6·67
C_2H_5O	29·98	30·2	30·09	30·00

Die Ausbeute betrug 54% des Ausgangsmaterials an äthylirtem Salicylaldehyd.

Durch Abkühlung auf 0° erstarrte das Öl grösstentheils. So konnte durch fractionirtes Erstarrenlassen und Schmelzen, der Äthylsalicylaldehyd in noch reinerer Form gewonnen werden. In diesem Zustande zeigte er den Schmelzpunkt 20—22°.

o-Äthoxylirtes Benzaldoxim.

Äthylirter Salicylaldehyd wird mit Hydroxylaminchlorhydrat und Sodalösung im Überschuss versetzt, gut umgeschüttelt und sodann etwa 1/2 Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abkühlen erstarrte die Substanz, die Anfangs als ein Öl an der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm, zu farblosen derben Prismen. Dieselben wurden nach Abpressen zwischen Filterpapier aus Petroläther umkrystallisirt. Das Oxim schmilzt bei 57—59°.

Die Elementaranalyse, ausgeführt mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd, ergab:

0·251 *g* Substanz lieferten 0·59975 *g* CO_2 und 0·1485 *g* H_2O.

Äthoxylbestimmungen (mit Essigsäureanhydrid) ergaben:

I. 0·2162 *g* Substanz lieferten 0·3035 *g* AgJ.
II. 0·228 *g* Substanz lieferten 0·3205 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4\langle^{OC_2H_5}_{C\langle^{H}_{NOH}}$
	I.	II.	im Mittel	
C	65·2	—	—	65·45
H	6·6	—	—	6·67
C_2H_5O	26·99	27·01	27	27·27

Das Oxim ist sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, fast nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser löslich, destillirt mit Wasserdampf schwierig über. Die Verbindung besitzt einen schwachen, eigenthümlichen Geruch. Die Bildung eines isomeren Oxims konnte ich unter den angegebenen Umständen nicht beobachten.

Chlorhydrat des *o*-äthoxylirten Benzaldoxims.

o-Äthoxylirtes Benzaldoxim wird in trockenem Äther gelöst. In die Lösung leitet man trockenes Salzsäuregas ein. Es scheiden

sich sofort kleine, gelblich gefärbte Nädelchen aus, die man absetzen lässt. Nach längerem Stehen zieht man den oberstehenden Äther ab und ersetzt ihn zwei- bis dreimal durch neuen Äther. Schliesslich wird rasch durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt, das man möglichst bedeckt hält. Die am Filter verbliebene Substanz bleibt 24 Stunden im Exsiccator neben Kalk und Schwefelsäure stehen. Hierauf wird sie im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 123—125°.

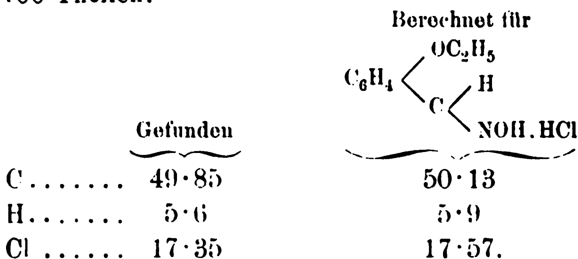
Die Elementaranalyse ergab:

0·269 *g* Substanz lieferten 0·491 *g* CO_2 und 0·1355 *g* H_2O.

Die Chlorbestimmung ergab:

0·3665 *g* Substanz lieferten 0·257 *g* AgCl.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\langle^{OC_2H_5}_{C\langle^{H}_{NOH.HCl}}$
C	49·85	50·13
H	5·6	5·9
Cl	17·35	17·57.

Das Chlorhydrat wird durch Wasser schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen in das Oxim und HCl zerlegt. Das Wasser nahm bei dem entsprechenden Versuche eine intensive saure Reaction an. Nach dem Erwärmen war die HCl-Verbindung in ein Öl umgewandelt worden, welches nach kurzem Abkühlen nicht erstarrte, hingegen wurde es sofort fest, als eine Spur krystallisirten Oxims eingetragen und darin geschüttelt wurde. Das Öl war somit freies Oxim, und zwar dasselbe, von dem ich bei Bereitung des Chlorhydrats ausgegangen war.

o-Äthoxylirtes Benzylamin.

o-Äthoxylirtes Benzaldoxim wurde in wenig Alkohol gelöst, worauf in die Lösung, die durch successiven Zusatz von Eisessig stets sauer erhalten wurde, nach und nach 4% Natriumamalgam

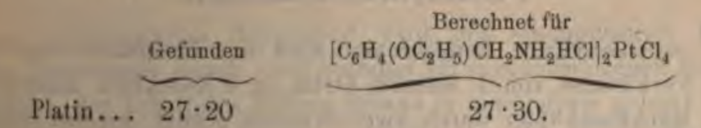
eingetragen wurde, und zwar im Verhältniss von 1 Molekül Oxim zu 4 Molekülen Natrium. Hierauf verdünnte man mit Wasser, neutralisirte mit Kalilauge und schüttelte mit Äther aus. Nach dem Abdestilliren von Äther hinterblieb die Base als schwach gefärbtes Öl, das in wenig HCl gelöst und zur vollständigen Entfernung des Äthers und Alkohols kurze Zeit auf dem Wasserbade in offener Schale erwärmt und schliesslich ins Platindoppelsalz umgewandelt wurde.

Vorerst wurde Platinchlorid in ungenügender Menge zugefügt, wodurch sich eine kleine Quantität eines braunen Niederschlages abschied, von dem ich abfiltrirte. Das Filtrat lieferte, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, eine gelbe krystallinische Fällung, die filtrirt und mit Wasser nachgewaschen wurde. Zum Trocknen strich ich sie auf eine Thonplatte, um sie später bei 100° bis zur Gewichtsconstanz trocknen zu lassen. Der Schmelzpunkt dieses Platindoppelsalzes liegt bei 182°.

Die Platinbestimmung dieses Salzes ergab:

0·32 *g* Substanz lieferten 0·087 *g* Platin.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $[C_6H_4(OC_2H_5)CH_2NH_2HCl]_2PtCl_4$
Platin...	27·20	27·30.

Phenylhydrazinverbindung des äthylirten Salicylaldehyds.

In eine kleine Menge Alkohol wird Phenylhydrazin und äthylirter Salicylaldehyd in gleichen Mengen eingetragen. In kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einer weisslichen Krystallmasse. Man bringt sie auf ein Filter, saugt die flüssigen Antheile ab und wäscht mit Alkohol nach.

Die Phenylhydrazinverbindung wird sodann auf eine Thonplatte zum Trocknen aufgestrichen. Unter dem Einflusse des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft verändert die Verbindung bald ihr Aussehen. Sie nimmt eine ganz dunkelrothe Färbung ... verwandelt sich in eine schmierige Masse. Unter diesen ... nicht möglich, sie zur Analyse zu bringen.

Die Aufnahme von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft durch die Verbindung wird durch folgenden Versuch bewiesen:

Etwa 0·03 *g* der Verbindung werden in Alkohol gelöst und diese lichtgelbe Flüssigkeit über Quecksilber in einer oben geschlossenen, graduirten Glasröhre aufsteigen gelassen, in der sich eine gemessene Menge Sauerstoff befindet; der Stand der Flüssigkeit genau notirt. Bald zeigt die Flüssigkeit einen anderen Stand, der sich erst nach 48stündigem Stehen nicht mehr ändert. In dieser Zeit hat die Flüssigkeit ihr Aussehen geändert und eine braunrothe Färbung angenommen. Es wurden 3·3 cm^3 Sauerstoff absorbirt (reducirt auf 760 *mm* Barometerstand und 0° Temperatur).

Diese Oxydationsfähigkeit, die meines Wissens bei anderen Hydrazonen nicht beobachtet wurde, ist immerhin sehr auffallend. Auch wenn ich statt Alkohol als Lösungsmittel für den Aldehyd und Phenylhydrazin, Essigsäure anwandte, erhielt ich ein Hydrazon von denselben Eigenschaften.

o-Äthoxylirtes Benzonitril.

o-Äthoxylirtes Benzaldoxim wird mit Essigsäureanhydrid im Verhältniss von 1 Molekül Oxim zu 4 Molekülen Anhydrid am Rückflusskühler durch zwei Stunden erhitzt, hierauf Sodalösung portionenweise zugefügt, bis zur dauernden Neutralisirung. Man schüttelt sodann mehrmals mit Äther aus und destillirt den Äther ab. Den Destillationsrückstand fractionirt man weiter. Die Hauptfraction geht zwischen 252—254° über. Sie stellt ein farbloses Öl vor, dessen corrigirter Siedepunkt bei 260·7° liegt. Das Nitril wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, sodann analysirt.

Die Elementaranalyse, ausgeführt mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd, ergab:

0·22475 *g* Substanz lieferten 0·60325 *g* CO_2 und 0·127 *g* H_2O.

Äthoxylbestimmung (mit Essigsäurenanhydrid) ergab:

0·2275 *g* Substanz lieferten 0·36 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\langle^{OC_2H_5}_{CN}$
C.........	73·43	73·47
H	6·23	6·14
C_2H_5O	30·42	30·60.

Die Ausbeute betrug 30% des Ausgangsmateriales an *o*-äthoxylirtem Benzonitril.

Dieser Reaction zufolge gehört das *o*-äthoxylirte Benzaldoxim in die von Hantzsch[1] als Nitriloxime bezeichnete Classe von Isonitrosoverbindungen. Seine Configuration wird, wenn man sich überhaupt auf Erörterung stereochemischer Fragen einlassen will, durch den Ausdruck

$$\begin{array}{c} C_6H_4(OC_2H_5)-C-H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad N-OH \end{array}$$

veranschaulicht.

o-Äthoxylirte Benzoësäure und *o*-äthoxylirtes Benzoësäureamid.

o-Äthoxylirtes Benzonitril wird mit alkoholischem Kali im Überschusse durch zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, der Inhalt des Rohres sodann in eine Schale geleert und der Alkohol zum Verdunsten gebracht. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich Krystalle aus, die das Amid der *o*-äthoxylirten Benzoësäure vorstellen, während das Kaliumsalz der äthoxylirten Benzoësäure in Lösung geht. Zur Gewinnung dieser Säure wird vom Amid abgesaugt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers bleibt ein dickes gelbliches Öl zurück, das die Säure vorstellt. Das Säureamid wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und stellt sodann schöne, seidenglänzende, platte Nadeln dar, die zwischen 132—133° schmelzen. Zur Analyse wurden die Krystalle auf eine Thonplatte aufgestrichen und im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

[1] Berliner Berichte, 1891.

Die Elementaranalyse, ausgeführt mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd, ergab:

0·1565 *g* Substanz lieferten 0·375 *g* CO_2 und 0·0925 *g* H_2O.

Stickstoffbestimmung nach **Kjeldahl** ergab:

0·3344 *g* Substanz lieferten 0·0335 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\langle^{OC_2H_5}_{CONH_2}$
C	65·30	65·45
H	6·59	6·65
N	8·25	8·00.

Zur Darstellung der äthoxylirten Benzoësäure aus ihrem Amide wurde das *o*-äthoxylirte Benzoësäureamid mit alkoholischem Kali im Überschusse im zugeschmolzenen Rohre durch drei Stunden auf 120° erhitzt. Nach Verdampfen des Alkohols schied sich sofort auf Zusatz von Wasser unverändertes Säureamid aus, während nur wenig gebildetes Kalisalz der Säure in Lösung ging. Das Filtrat wurde wie bereits angegeben behandelt, und die dabei erhaltene kleine Menge öliger Säure mit der kleinen Fraction vereinigt, die aus dem Nitril durch Verseifen mit alkoholischem Kali erhalten worden war. Zur Analyse wurde das Kalksalz der Säure dargestellt. Zwischen Papier abgepresst, verlor es beim Trocknen auf 100° nicht merklich an Gewicht und lieferte bei der Analyse. die dem krystallwasserfreien *o*-äthoxylirten benzoësauren Calcium entsprechenden Zahlen.

0·16975 *g* Substanz lieferten 0·0255 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\langle^{OC_2H_5}_{COO}$ $C_6H_4\langle^{OC_2H_5}_{COO}\rangle Ca$
Ca	10·73	10·81.

Über die Constitution des sogenannten Allylcyanids

von

Friedrich Lippmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Wenn auch schon zu wiederholten Malen Versuche unternommen wurden, die Constitution des Allylcyanids aufzuklären, so blieben doch die Ansichten darüber bisher getheilt.

Während die von Kekulé und Rinne[1] ausgeführte Oxydation des Cyanallyls zu Oxalsäure und Essigsäure für das Cyanallyl die Formel $CH_3—CH = CH—CN$ wahrscheinlich machte, vertritt Pinner[2] die Ansicht, dass dem Cyanallyl die Constitutionsformel $CH_2 = CH—CH_2—CN$ zukommt.

Die Pinner'sche Auffassung scheint allgemein angenommen worden zu sein. Sie findet sich wenigstens in nahezu allen neueren Lehrbüchern der Chemie, wie z. B. Richter's „Chemie der Kohlenstoffverbindungen", Bernthsen's „Organische Chemie" u. A. ausschliesslich berücksichtigt. Beilstein allerdings lässt in seinem bekannten Handbuch die Frage nach der Constitution des Cyanallyls offen.

Kekulé's Constitutionsbeweis stützt sich auf die Oxydation des Cyanallyls, welche, Essigsäure und Oxalsäure liefernd, allerdings die Gegenwart der Methylgruppe im Cyanid und damit die Richtigkeit der Kekulé'schen Ansicht zu beweisen scheint.

Erinnert man sich aber der Beobachtung von Rinne[3], derzufolge Allylcyanid leicht die Elemente des Alkohols addirt und

---

[1] Berliner Berichte, **6**, 386.

[2] Ebenda, **12**, 2053.

[3] Ebenda, **6**, 388.

sich dadurch in das Nitril der β-Äthoxybuttersäure umwandelt, so ist wenigstens die Möglichkeit gegeben, dass bei der Oxydation des Allylcyanids sich die Elemente des Wassers anlagern. Dadurch könnte, wenn auch das ursprüngliche Cyanid dem Ausdrucke $CH_2 = CH - CH_2 - CN$ entsprechend zusammengesetzt wäre, β-Oxybuttersäure entstehen, die als Oxydationsproducte Essigsäure und Oxalsäure liefern würde.

Auf einem ähnlichen Standpunkt steht Pinner, wenn er hervorhebt, dass die Entstehung der α-Crotonsäure bei der Verseifung des sogenannten Allylcyanids nicht concludent beweise, dass dieser Körper identisch mit α-Crotonsäurenitril sei. Denn nimmt man an, dass sich bei dieser Verseifung Salzsäure an das Molekül des wahren Allylcyanids anlagere, so gelange man intermediär zur β-Chlorbuttersäure, die bekanntlich leicht in α-Crotonsäure übergeht.

Ein sicherer Aufschluss bezüglich der Structur des sogenannten Allylcyanids lässt sich auf folgendem Wege erlangen: Durch additionelle Vereinigung von Brom und dem Reactionsproducte von Allylbromid und Cyankalium entsteht, je nachdem seine Constitution der Kekulé'schen oder der Pinner'schen Auffassung entspricht, entweder das Nitril der $\beta\gamma$-Dibrombuttersäure $CH_2Br - CHBr - CH_2 - CN$ oder das der $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure $CH_3 - CHBr - CHBr - CN$. Wird dieses Additionsproduct verseift, so ist in dem einen Falle $\beta\gamma$-, in dem anderen Falle $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure zu erwarten.

Über Anregung des Herrn Prof. Lieben habe ich nun diesen Weg der Constitutionsbestimmung des sogenannten Allylcyanids eingeschlagen und bin hiedurch zur zweiten von den beiden genannten Dibrombuttersäuren gelangt.

Da bei diesen Versuchen ein gesättigtes Nitril der Verseifung mit Salzsäure unterworfen wurde, ist der störende Einfluss intermediär eintretender Vorgänge ausgeschlossen und der Schluss gerechtfertigt, dass das sogenannte Allylcyanid im Einklange mit Kekulé und entgegen der Interpretation von Pinner das Nitril der Crotonsäure sei.

Allerdings muss zugegeben werden, dass die Identification der $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure, die sich bloss auf die Analyse und Vergleichung der Schmelzpunkte der von mir auf dem ange-

deuteten Wege und von Körner,[1] sowie von Michael und und Norton[2] aus Crotonsäure und Brom dargestellten Säuren gründet, insoferne eine Lücke aufweist, als die $\beta\gamma$-Dibrombuttersäure, die bis nun nicht bekannt geworden ist, nicht zum Vergleiche herangezogen werden konnte. Wiewohl es sehr unwahrscheinlich ist, wäre es ja immerhin denkbar, dass diese Verbindung denselben Schmelzpunkt besitzt, wie die $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure.

Der von mir erbrachte Constitutionsbeweis wird jedoch durch die im hiesigen Laboratorium von T. Schindler durchgeführte und gleichzeitig mit dieser Abhandlung veröffentlichte Untersuchung des Crotonaldoxims zur vollen Evidenz erhoben. Denn Schindler's aus genanntem Oxim durch Anhydrisirung gewonnenes α-Crotonsäurenitril, dem seiner Provenienz nach nur die Structurformel $CH_3—CH = CH—CN$ zukommen kann, hat sich mit dem sogenannten Allylcyanid in allen wesentlichen Stücken als identisch erwiesen.

Es liegt somit unzweifelhaft beim Übergange des Allyljodids in Crotonsäurenitril eine Umwandlung der für alle wahren Allylderivate charakteristischen Gruppe $CH_2 = CH—CH_2$ in die einer isomeren Reihe eigenthümliche Gruppe $CH_3—CH = CH$ (Propenyl) vor; oder, was dasselbe ist, es wandert bei dieser Reaction die doppelte Bindung vom Ende der Kohlenstoffatomkette um ein Glied gegen die Mitte zu.

Es liegt nahe, diesen Fall von Isomerisirung eines Allylderivates mit der Umwandlung gewisser Abkömmlinge des Allylbenzols in die isomeren Propenylverbindungen in Zusammenhang zu bringen.

Eykmann[3] und Andere haben gefunden, dass viele Allylbenzolderivate durch Einwirkung von alkoholischem Kali leicht und anscheinend quantitativ in Propenylderivate (Methyläthenylderivate) übergehen. So lässt sich das Apiol[4]

---

[1] Ann. Chem. und Pharm., **137**, 234.

[2] Am. **2**, 12.

[3] Berliner Berichte, **23**, 855.

[4] Ebenda, **21**, 913 *a*, 1621 *a* und folgende Arbeiten von Ciamician

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ \left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right> CH_2 \\ CH_2{-}CH = CH_2, \end{array} \right.$$

in Isapiol

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ \left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right> CH_2 \\ CH = CH{-}CH_3, \end{array} \right.$$

Safrol[1]

$$C_6H_3 \begin{array}{l} \diagup CH_2{-}CH = CH_2 \\ {-}\left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right> CH_2 \end{array}$$

in Isafrol

$$C_6H_3 \begin{array}{l} \diagup CH = CH{-}CH_3 \\ {-}\left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right> CH_2 \end{array}$$

überführen. In diesen Fällen sind beide Isomeren bekannt; ebenso kennt man, wenn auch die Umwandlung noch nicht durchgeführt wurde, die zwei Formen des Para-Anols.

Das eine wurde von Eykmann[2] als Chavicol

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown CH_2{-}CH = CH_2 \end{array}$$

beschrieben, das andere

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown CH = CH{-}CH_3 \end{array}$$

wurde von Ladenburg[3] durch Erhitzen von Anethol mit Kali gewonnen.

---

[1] Berliner Berichte, **22**, 2748 *b*, 2861 *b*.
[2] Ebenda, **22**, 2739 *b*
[3] Ann. Chem. et Pharm., Suppl. 8, 88.

Para-Anol, Isapiol und Isafrol enthalten das Radical Methyläthenyl, Chavicol, Apiol und Safrol Äthenylmethyl.

Die Propenylderivate sind dem Kali gegenüber die beständigeren Verbindungen. Mit den erwähnten ist die Aufzählung der hierher gehörigen Fälle keineswegs erschöpft. Es will mir nun scheinen, dass die Bildung von Crotonsäurenitril aus Allylbromid und Cyankalium unter denselben Gesichtspunkten zu betrachten ist. Das Cyankalium würde hier dieselbe Rolle spielen, wie das Kali bei den angeführten Umwandlungen von Allylbenzolderivaten in Propenylverbindungen.

Dass dieses Agens auch bei vielen anderen Reactionen Umlagerungen bewirkt, ist eine bekannte Thatsache. Dass bisher nur das Propenylcyanid (Crotonsäurenitril) und nicht das wahre Allylcyanid bekannt geworden ist, dürfte seinen Grund einzig und allein in dem Umstande haben, dass die Darstellung der letztgenannten Verbindung bisher nicht unter Umständen durchgeführt werden konnte, die eine Umlagerung ausschliessen.

Eykmann hat in der optischen Untersuchung ein Mittel gefunden, Allyl- und Propenylverbindungen in sicherer Weise auf physikalischem Wege von einander zu unterscheiden.

Die bisher noch von keiner Seite vorgenommene Prüfung der optischen Eigenschaften des sogenannten Allylcyanids würde den von Schindler und mir auf chemischem Wege erbrachten Beweis für die Constitutionsformel $CH_3—CH = CH—CN$ in dankenswerther Weise ergänzen.

Darstellung des Cyanallyls.

Das von mir verwendete Cyanallyl stellte ich nach Angaben von Rinne und Tollens [1] dar, welche es durch mehrstündiges Erhitzen von Jodallyl und Cyankalium im zugeschmolzenen Rohr erhielten. Nur verwendete ich statt Jodallyl Bromallyl.

Dieses wurde mit der theoretischen Menge Cyankalium im zugeschmolzenen Rohr durch etwa sechs Stunden auf 110° erhitzt, dann in einen Kolben geleert und von dem gebildeten Bromkalium abdestillirt, dann der fractionirten Destillation unterworfen.

---

[1] Ann. Chem. et Pharm., 159, 105.

Es ergab sich neben unverändert gebliebenem Bromallyl und einer geringen Menge Allylisocyanids etwa 50% der theoretischen Ausbeute bei 118° siedenden Cyanallyls.

Dieses Cyanallyl war anfangs ziemlich mit Carbylamin verunreinigt, konnte aber durch mehrmaliges Umfractioniren anscheinend vollständig von diesem befreit werden.

Um das Cyanallyl in sein Dibromadditionsproduct zu verwandeln, wurde eine gewogene Menge Cyanallyl in einer Stöpselflasche unter starker Eiskühlung tropfenweise mit der theoretischen Menge Brom versetzt, ohne sich eines Lösungsmittels zu bedienen.

Dieses Product wurde solange, etwa 1—2 Tage, gut verschlossen stehen gelassen, bis der Geruch nach Brom vollkommen verschwunden war. Die Addition scheint nicht ganz glatt vor sich gegangen zu sein, da Braunfärbung und bald mehr, bald weniger Bromwasserstoffsäure zu bemerken war. Das Additionsproduct war bei verschiedenen Darstellungen, ohne dass ich hiefür den Grund angeben kann, bald mehr, bald weniger dickflüssig.

Dann wurde mit stark rauchender Salzsäure die Verseifung vorgenommen und dieses Product solange (etwa 2—3 Tage) gut verschlossen stehen gelassen, bis das Ganze eine einheitliche röthlichbraune Flüssigkeit bildete.

Sodann wurde diese Lösung mit Wasser versetzt, wobei eine beträchtliche Menge von Krystallen herausfiel. Bemerkenswerth ist, dass diese Krystallabscheidung nur dann eintrat, wenn die Verseifung mit stark rauchender Salzsäure vorgenommen wurde, während bei Verwendung von minder concentrirter Salzsäure nur eine Harzausscheidung erfolgte.

Die auf die angegebene Weise erhaltenen Krystalle wurden abgesaugt und zuerst aus Äther, dann mehrmals aus heissem Chloroform umkrystallisirt.

Die Krystalle waren seidenglänzend und tafelförmig, ihr Schmelzpunkt war bei 147—148°. Die Analyse der vacuumtrockenen Krystalle bestätigte die Vermuthung, dass der so gewonnene Körper ein doppelt gebromtes Säureamid von der Formel $CH_3—CHBr—CHBr—CONH_2$ sei.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1630 *g* Substanz lieferten 0·1160 *g* CO_2 und 0·0435 *g* H_2O.
II. 0·2385 *g* Substanz lieferten 0·3640 *g* AgBr.

Die Brombestimmung wurde nach Carius vorgenommen.
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_7NOBr_2$
	I.	II.	
C	19·38	—	19·59
H	2·96	—	2·86
Br	—	65·03	65·31.

Das Amid ist in Äther leicht, in Alkohol und Chloroform bei Erhitzen, in heissem Wasser nur unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure löslich.

Die nach dem Absaugen des bei Wasserzusatz herausgefallenen Amids zurückgebliebene salzsaure Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers verblieben Krystalle, welche mit kaltem Wasser behandelt wurden, wobei sich ein Theil löste, ein Theil ungelöst zurückblieb.

Diese in Wasser unlöslichen Krystalle wurden mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt und erwiesen sich als identisch mit dem früher ausgefallenen Säureamid.

Die wässerige Lösung, welche deutlich sauer reagirte, wurde im Vacuum auskrystallisiren gelassen. Die Krystalle waren weiss und nadelförmig. Ihr Schmelzpunkt lag bei 87—90°, welcher Schmelzpunkt mit dem der $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure übereinstimmt.

Die einzige bis nun noch ausserdem bekannte normale Dibrombuttersäure von der Formel $CH_3—CH_2—CBr_2—CO_2H$ ist flüssig.

Die vorgenommene Analyse bestätigte, dass die so gefundene Säure eine Dibrombuttersäure, $C_4H_6Br_2O_2$ sei.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1985 *g* Substanz lieferten 0·1390 *g* CO_2 und 0·0395 *g* H_2O.
II. 0·1335 *g* Substanz lieferten 0·2050 *g* AgBr.

Die Brombestimmung wurde nach Carius vorgenommen.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_6Br_2O_2$
	I.	II.	
C	19·90	—	19·51
H	2·22	—	2·44
Br	—	65·31	65·04.

Die Säure ist sowohl in Äther, als auch in Wasser leicht löslich.

Zur Überführung in β-Bromcrotonsäure hat es mir leider an Substanz gemangelt.

Um das Dibrombuttersäureamid zu der zugehörigen Säure zu verseifen, wurden die Krystalle desselben im zugeschmolzenen Rohre mit rauchender Salzsäure durch etwa fünf Stunden auf 120° erhitzt. Das Amid löste sich in der Hitze vollkommen in der rauchenden Salzsäure. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther geschüttelt. Nach Verjagen des Äthers blieben Krystalle zurück, die stickstofffrei waren. Hingegen konnte in der salzsauren Lösung Ammoniak nachgewiesen werden.

Der Schmelzpunkt der Krystalle war bei 88—90°, also identisch mit dem der früher gefundenen αβ-Dibrombuttersäure.

Die vorgenommene Brombestimmung nach Carius ergab Resultate, die genau auf diese Säure stimmten.

0·1280 *g* Substanz lieferten 0·1950 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6Br_2O_2$
Br	64·92	65·04.

Über das Crotonaldoxim

von

Titus Schindler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Das Oxim des Crotonaldehyds wurde bisher noch nicht dargestellt. Über Anregung des Herrn Prof. Lieben habe ich diese Verbindung einer eingehenderen Untersuchung unterzogen und theile im Folgenden meine Beobachtungen hierüber mit.

Darstellung des Crotonaldoxims.

Zur Darstellung des Crotonaldoximes wurde der Crotonaldehyd, der nach der Angabe von Lieben und Zeisel[1] gewonnen war, verwendet, und zwar die Fraction 100—110° C. Zu einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat wurde die zur Neutralisation nöthige Menge von Natriumcarbonat in wässeriger Lösung unmittelbar vor der Ausführung des Versuches zugegossen und umgeschüttelt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte, und hierauf Crotonaldehyd mittelst Tropftrichters langsam unter fortwährendem Umschütteln zufliessen gelassen; hiebei trat gegen Beendigung der Reaction Erwärmung bis ungefähr Blutwärme ein. Beim Eintragen der letzten Partien Crotonaldehyds wurde mit Wasser gekühlt. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, dass 1·5 Moleculargewichte Hydroxylaminchlorhydrat für 1 Molekül Crotonaldehyd zur Anwendung kamen. Nach beendigter

[1] M. 1, S. 20.

Reaction wurde sofort mit Äther ausgeschüttelt, der Äther aus dem Wasserbade bis auf ungefähr den zehnten Theil abdestillirt und der Rest in einem Becherglase der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach der Verdunstung des Äthers hinterblieb ein eigenthümlich riechendes Öl, aus welchem derbe, grob gestreifte Prismen auskrystallisirten. Nach dem Absaugen derselben schied sich aus der öligen Mutterlauge bei längerem Stehen eine weitere Menge Krystalle ab. Das neben den Krystallen jedesmal in beträchtlicher Menge gewonnene Öl, das auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war, soll weiter unten besprochen werden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und heissem Benzol. Als bestes Mittel zum Umkrystallisiren erwies sich das letztere. Die aus Benzol gewonnenen Krystalle sind farb-, geruchlos und an der Luft flüchtig. Die zu wiederholtenmalen umkrystallisirte Substanz schmolz bei 119—120° C.

Es ist nicht räthlich, von obigem Gang der Darstellungsweise abzugehen, da schon unbedeutende Abänderungen derselben die Ausbeute, die höchstens 50% an in Äther löslichen Producten ergibt, stark herabdrücken oder die Gewinnung des Oximes völlig vereiteln.

Die im Vacuum bis zur constanten Gewichtsabnahme getrocknete Substanz ergab, mit Bleichromat und vorgelegtem Bleisuperoxyd verbrannt, folgende Zahlen:

I. 0·1665 *g* Substanz lieferten 0·3430 *g* CO_2 und 0·1275 *g* H_2O.

II. 0·1780 *g* Substanz lieferten 0·3666 *g* CO_2 und 0·1425 *g* H_2O.

III. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl[1] ergab:

0·2602 *g* Substanz lieferten 0·049516 *g* Ammoniak, welches 7·25 *cm*³ HCl vom Titre 0·0146639 neutralisirte, woraus sich der Stickstoff mit 0·042184 *g* berechnet.

---

[1] Da dies meines Wissens nirgends hervorgehoben ist, glaube ich auf die Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Methode zur Analyse von Isonitrosoverbindungen besonders hinweisen zu sollen.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C_4H_7NO
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff...	56·22	56·15	—	56·44
Wasserstoff...	8·45	8·8	—	8·3
Stickstoff.....	—	—	16·21	16·49.

Crotonsäurenitril.

27 *g* des Oximes wurden mit 32·5 *g* Essigsäureanhydrid versetzt; das Oxim, welches ohne Lösungsmittel hiebei zur Anwendung kam, löste sich beim Zusatz von Essigsäureanhydrid sofort unter bedeutender Wärmeentwicklung. Das Reactionsproduct wurde noch ungefähr 2 Stunden unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erhitzt, wobei langsam Bräunung eintrat; hierauf wurde mit Wasser verdünnt und die entstandene Essigsäure durch Zusatz von Natriumcarbonat möglichst genau neutralisirt. Der Destillation unterworfen, ging mit den Wasserdämpfen ein stark, jedoch nicht unangenehm riechendes Öl über; durch eine Reihe von Destillationen des übergegangenen Wassers gelang es noch einiges Öl zu gewinnen. Nachdem dieses gesammelt und mit frisch geschmolzenem $CaCl_2$ getrocknet war, wurde es mehrmals fractionirt. Die Hauptfraction siedet bei 117·4—118·4° C. corr. (Fadenreduction bei einem Drucke von 743·5 *mm* beträgt 3·8°).

Die Verbrennung mit Bleichromat ergab folgendes Resultat:

I. 0·1861 *g* Substanz lieferten 0·4865 *g* CO_2 und 0·1243 *g* H_2O.

II. 0·1215 *g* Substanz lieferten 0·3190 *g* CO_2 und 0·0820 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C_4H_5N
	I.	II.	
Kohlenstoff....	71·3	71·6	71·7
Wasserstoff....	7·4	7·5	7·44.

Als specifisches Gewicht wurde ermittelt für 0° C. 0·8468, für 23° C. 0·8259, beide bezogen auf Wasser von 4° C.

Rinne und Tollens[1] geben für das aus Jodallyl und Cyankalium gewonnene Product als specifisches Gewicht bei 0° C. 0·8491, bei 15° 0·8351 an, bezogen auf Wasser von nicht angegebener Temperatur.

Diesen physikalischen Eigenschaften zufolge ist das von mir in angegebener Weise dargestellte Crotonsäurenitril wahrscheinlich identisch mit dem aus Allyljodid und Cyankalium gewonnenen. Ich habe mich überzeugt, dass auch im Geruch kein Unterschied zwischen Producten der einen und der anderen Darstellung besteht.

Dem aus Jodallyl und Cyankalium gewonnenen Cyanallyl wurde von Kekulé[2] die Formel $CH_3.CH:CH.CN$, von Tollens[1] und Pinner[3] $CH_2:CH.CH_2CN$ zugeschrieben. Bedenkt man, dass das vorliegende Product aus dem Oxim des α-Crotonaldehyds ($CH_3.CH:CH.CHNOH$) durch Wasserabspaltung gewonnen wurde, so kann nur ein dem eigentlichen Cyanallyl isomerer Körper vorliegen, und wenn es mit dem bisher bekannten Cyanallyl identisch ist, so kommt letzterem die Formel $CH_3.CH:CH.CN$ zu. Dass dies der Fall ist, wird durch eine im hiesigen Laboratorium von F. Lippmann in dieser Richtung ausgeführte neuerliche Untersuchung des sogenannten Allylcyanids, welche gleichzeitig mit der meinigen publicirt wird, vollauf bestätigt.

Zum Überflusse habe ich noch festgestellt, dass das von mir dargestellte Crotonsäurenitril in sein Bibromadditionsproduct übergeführt und mit Salzsäure verseift dasselbe Dibrombutyramid und dieselbe zugehörige Säure, nämlich die αβ-Dibrombuttersäure liefert, die F. Lippmann aus Cyanallyl erhalten hat.

Bezüglich der Ausbeute an Crotonsäurenitril will ich noch erwähnen, dass dieselbe eine gute ist, indem 60% von der theoretisch zu erwartenden Menge thatsächlich gewonnen werden.

Bromaddition zum Crotonsäurenitril und Verseifung desselben.

Versetzt man Crotonsäurenitril mit Brom, so färbt sich die Flüssigkeit schon nach Zusatz von wenigen Tropfen bräunlich,

[1] A. 159, 105.
[2] B. 6, 386.
[3] B. 12, 2053.

so dass das Ende der Reaction an der dauernden Färbung durch Brom nicht zu erkennen ist. Es wurde daher eine abgewogene Menge Crotonsäurenitril (5 *g*) mit der abgewogenen theoretischen Menge Brom versetzt. Die Ausführung wurde folgendermassen vorgenommen: Zum Crotonsäurenitril, das in einer Stöpselflasche unter Eiskühlung sich befand, wurde die theoretische Menge Brom aus einer Pipette langsam zutropfen gelassen; hiebei war keine heftige Reaction bemerkbar. Nach beendeter Einwirkung wurde ungefähr 48 Stunden stehen gelassen; der Geruch nach Brom war verschwunden, aber an Stelle desselben ein schwach stechender, charakteristischer Geruch getreten, gleichzeitig waren beim Öffnen der Flasche nur schwache Bromwasserstoffnebel zu bemerken. Nun wurde mit sehr concentrirter Salzsäure versetzt und unter zeitweisem Umschütteln abermals 48 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit war Alles gelöst, bis auf weniges, obenauf schwimmendes Harz, und das anfangs dunkelrothbraune, undurchsichtige Flüssigkeitsgemenge war gelblich durchsichtig geworden. Nun wurde in ein Becherglas gegossen und mit Wasser verdünnt; es fiel sofort ein reichlicher krystallinischer Niederschlag heraus, der abgesaugt und mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen wurde. Derselbe ist in Äther löslich, aus welchem er beim Verdunsten auskrystallisirt. Als bestes Mittel zum Umkrystallisiren erwies sich heisses Chloroform, aus dem die Substanz beim Erkalten in farblosen, mikroskopischen Prismen ausfällt. Die durch Absaugen und Waschen mit kaltem Chloroform von den Mutterlaugen getrennten und scharf abgepressten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 148—150° C. unter Zersetzung, nach wiederholtem Umkrystallisiren jedoch 148 bis 149° C. unzersetzt.

Das Filtrat von dem oben erwähnten Niederschlag wurde mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Abdampfen ebenfalls Krystalle abgab. Da die feuchten Krystalle, die bei 120° schmolzen, saure Reaction zeigten, wurden dieselben mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen, hierauf abgepresst und getrocknet. Der Schmelzpunkt ergab sich jetzt zu 148—149° C.; daher wurden dieselben mit den obig gewonnenen vereinigt:

Die Analyse dieses Körpers ergab:

I. 0·2283 *g* Substanz lieferten 0·1649 *g* CO_2 und 0·0596 *g* H_2O.

II. Die Brombestimmung nach Carius ergab:
0·2052 *g* Substanz lieferten 0·3127 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_7NOBr_2$
	I.	II.	
Kohlenstoff...	19·7	—	19·59
Wasserstoff...	2·9	—	2·87
Brom........	—	64·93	65·3.

Die gefundenen Zahlen stimmen auf ein Dibrombuttersäureamid.

Die sauren Waschwässer des aus Äther erhaltenen Antheiles der Krystalle wurden gesammelt und im Vacuum verdunsten gelassen. Es schieden sich Krystalle aus, die abgepresst und getrocknet den Schmelzpunkt 87—90° ergaben. Der letztere stimmt mit dem der $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure, welche aus α-Crotonsäure durch Br-Addition gewonnen wird.[1]

Die Beziehung zwischen den vorstehend besprochenen Körpern ist aus den folgenden Formeln deutlich zu entnehmen:

CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
|	|	|	|
CH	CH	CHBr	CHBr
‖	‖	|	|
CH	CH	CHBr	CHBr
|	|	|	|
CH:N.OH	C:N	$CO.NH_2$	CO.OH
Crotonaldoxim	Crotonsäure-nitril	Dibrom-butyramid	Dibrom-buttersäure

Reduction des Oximes.

Die Reduction des Oximes wurde nach der Vorschrift von H. Goldschmidt[2] ausgeführt.

[1] A. 137, 231; Am. 2, 12.
[2] Berichte, 1887, 728.

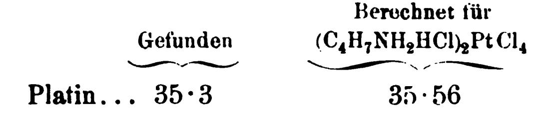
5 *g* des Oximes wurden mit Natriumamalgam (4%) im molecularen Verhältniss reducirt. Die Reduction wurde in alkoholischer Lösung unter fortwährendem Zusatz von Eisessig, so dass die Flüssigkeit immer sauer reagirte, vorgenommen. Das Amalgam wurde nach und nach in kleinen Partien eingetragen. Nach vollendeter Reaction wurde mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge, nachdem vom Quecksilber abgegossen war, destillirt. Das Destillat, welches in verdünnter Salzsäure aufgefangen worden war, wurde auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, hierauf mit absolutem Alkohol aufgenommen und von den zurückbleibenden Krystallen, die sich als Chlorammonium erwiesen, abfiltrirt. Das alkoholische Extract wurde eingedampft, der Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgenommen und mit festem Ätzkali versetzt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein ölartiger Körper von durchdringend ammoniakalischem Geruch über. Da dieses Öl in Wasser ziemlich leicht löslich war, wurde es durch Eintragen von festem Kali aus der wässerigen Lösung abgeschieden, hierauf abgehoben und durch neuerliches Eintragen von frisch geschmolzenem Kali völlig getrocknet.

Die Fractionirung ergab zwischen 81—85° C. eine Hauptfraction, die zu den Analysen verwendet wurde. Eine genaue Siedepunktbestimmung war bei der geringen Menge Substanz nicht ausführbar. Die bereits erwähnte Fraction (81—85°) wurde nunmehr mit verdünnter Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt und dieses mit $PtCl_4$ gefällt. Das gewonnene Doppelsalz ist gelb und zeigt unter dem Mikroskope schön entwickelte sechsseitige Tafeln. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 193° C. unter Zersetzung.

Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz ergab:

0·3450 *g* Substanz lieferten 0·1220 *g* Platin.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7NH_2HCl)_2PtCl_4$
Platin...	35·3	35·56

Die Platinzahl stimmt auf obige Formel, lässt jedoch unentschieden, ob der Körper $(C_4H_9NH_2HCl)_2$ oder $(C_4H_7NH_2HCl)$ ent-

standen ist, indem der nascirende Wasserstoff an der Stelle der doppelten Bindung sich hätte anlagern können und so ein normales primäres Butylamin entstanden wäre. Es war daher nothwendig, den ungesättigten Charakter des Körpers zu erweisen. Nachdem eine Vorprobe die Additionsfähigkeit des in Wasser gelösten Chlorhydrates gegen Brom erwiesen hatte, wurde an die quantitative Bestimmung geschritten.

L. Henry[1] gibt an, dass das Chlorhydrat des Allylamins glatt Brom addirt, und dass das Chlorhydrat des Dibrompropylamins dadurch entsteht. Ich selbst habe mich überzeugt, dass das Chlorhydrat eines gesättigten Amins (Äthylamin) sich durch die geringste Menge Bromwassers deutlich und bleibend gelb färbt.

Die Lösung des Crotylaminchlorhydrates wurde zu dem Zwecke zur Trockene gedampft; dasselbe bildet weisse, sehr hygroskopische Nadeln. Diese wurden im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, hierauf mit Wasser aufgenommen und mit Bromwasser titrirt.

Es ergab sich folgendes Resultat:

0·1380 *g* Substanz verbrauchten 70·25 cm^3 Bromwasser vom Gehalte 0·0028332 *g* Brom pro Cubikcentimeter bis zum Eintritt der Bläuung von Jodkaliumstärkelösung.

	Verbraucht	Berechnet für $C_4H_9Br_2NHCl$
Br....	0·1990323	0·2054.

Hienach addirt die Substanz thatsächlich zwei Atome Brom, und es dürfte daher dieses Reductionsproduct wesentlich Crotylamin sein.

Das gebromte Chlorhydrat desselben gibt auf Zusatz von Platinchlorid rothgelbe Krystalle; eine Analyse derselben wurde von mir nicht ausgeführt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, mehrerer negativer Versuche Erwähnung zu thun. Bei der Darstellung des Oximes des Crotonaldehyds bildet sich, wie schon eingangs gezeigt, ein

---

[1] Berichte, 8, 399.

öliger Körper, aus dem die Krystalle des beschriebenen Crotonaldoxims, so oft sie auch von der Mutterlauge getrennt wurden, bei langem Stehen fortfuhren, sich auszuscheiden. Die Ausbeute an diesem nicht krystallisirbaren Product übertrifft die an krystallisirbarem Oxim um das Doppelte. Eine Verbrennung der nicht gereinigten Substanz ergab annähernd dieselbe Zusammensetzung, wie ich sie für das krystallisirbare Product gefunden habe, nämlich H = 8·3, C = 54·8 (theoretisch 8·3 H, 56·44 C). Bis nun war ich nicht im Stande, eine Reinigungsmethode für dieses zweite Reactionsproduct auszufinden; weder die Wasserabspaltung, noch die Reduction, noch eine vorgenommene Äthylirung führten zu einem fassbaren Körper. Ebenso missglückte der Versuch einer fractionirten Destillation im Vacuum, wobei sich der Körper zersetzt. Bemerkenswerth ist, dass diese Substanz sich dem Essigsäureanhydrid gegenüber so verschieden von dem Crotonaldoxim verhält. Es wurden in derselben Weise, wie dies bei der Darstellung des Crotonsäurenitrils beschrieben wurde, nur äusserst geringe Mengen eines Öles gewonnen, das einen Nitrilgeruch besass, der Rest der Substanz war total verharzt; es ist nicht ausgeschlossen, dass hier ein isomeres Crotonoxim vorliegt, welches nicht zur Classe der Nitrilaldoxime gehört, das krystallisirte Oxim ist hingegen dieser Gruppe von Verbindungen einzureihen. Im Sinne der Auseinandersetzungen von Hantsch[1] über die stereochemisch isomeren Oxime kommt demselben die Configuration

$$\begin{array}{l} C_3H_5-C-H \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad N-OH \end{array}$$

zu.

[1] Berichte, 1891, 7, 13.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf einige Amidosäuren

von

Adolf Kwisda.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

In der vorliegenden Untersuchung habe ich mir zur Aufgabe gestellt, zu ermitteln, ob und unter welchen Umständen in Amidosäuren verschiedener Constitution die Amidgruppe durch Einwirkung von Jodwasserstoff abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt werden könne, und die hiebei entstehenden Umwandlungsproducte der Amidosäuren zu studiren.

Es hat sich gezeigt, dass bei allen untersuchten Säuren unter Anwendung eines Überschusses von Jodwasserstoff bei genügend hoher Temperatur und entsprechend langer Einwirkungsdauer die Abspaltung in dem angedeuteten Sinne vollständig oder nahezu quantitativ verläuft.

Zur Untersuchung gelangten: Glycocoll, α- und β-Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und die drei Amidobenzoesäuren.

Der Gang der Untersuchung war in allen Fällen der gleiche: Es wurde die Säure stets mit einem Überschuss an Jodwasserstoff (sp. G. = 1·96) im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, nach dem Öffnen der Röhreninhalt quantitativ in einen Kolben gespült und nach Verdünnung mit Wasser bis auf wenige Cubikcentimeter aus dem Ölbade abdestillirt; in einigen Fällen wurde der gasförmige Inhalt der Röhre auf Kohlendioxyd geprüft. Der Rückstand im Kolben wurde mit Wasser verdünnt, mit schwefliger Säure entfärbt und mit ammoniakfreier Natronlauge bis fast zur

Trockene eindestillirt. Das Übergehende wurde in einer gemessenen Menge Salzsäure von bekanntem Titre aufgefangen und mit gestellter Ammoniaklösung zurücktitrirt.

Durch einen besonderen Versuch wurde in jedem einzelnen Falle festgestellt, dass die ursprüngliche Substanz, mit Natronlauge allein destillirt, keine quantitativ nachweisbare Menge Ammoniak ergab.

Ob die übergehende Base Ammoniak war, wurde jedesmal in einem besonderen Versuch durch Analyse des Platindoppelsalzes bestimmt.

I. Glycocoll ($CH_2.NH_2.COOH$).

Zu den Versuchen 1 bis inclusive 3 wurde das Chlorhydrat, zu den weiteren Versuchen die freie Säure verwendet; für den Fall einer vollständigen Abspaltung der Amidgruppe musste das Chlorhydrat 15·24%, die freie Säure 22·06% Ammoniak liefern.

	g Chlorhydrat	mit JH	durch Stunden	auf ° C.	gaben NH_3	
1.	0·3150	20 cm^3	8	120	0·0180 *g*	= 3·075%
2.	0·8270	30	12	150	0·069	= 8·34
3.	0·4265	25	24	200	0·0612	= 14·35
	Freie Säure					
4.	0·3065	20	22	220	0·0662	= 22·04

Um zu ermitteln, ob es nicht auch bei niederer Temperatur möglich sei, durch lang andauerndes Erhitzen mit Jodwasserstoff das Glycocoll vollständig zu spalten, wurden folgende Versuche angestellt:

	g Glycocoll	mit JH	durch Stunden	auf ° C.	gaben NH_3	
5.	0·5093	25 cm^3	56	120	0·048674 *g*	= 9·16%
6.	1·0550	40	80	120	0·098576	= 9·34
7.	0·3870	20	60	160	0·04848	= 12·52

Es scheint also zur vollständigen Zersetzung des Glycocolls selbst langandauernde Einwirkung von Jodwasserstoff bei niedrigerer Temperatur nicht zu genügen. Zum Nachweis, dass die bei der Destillation mit Natronlauge übergehende Base thatsäch-

lich Ammoniak sei, wurde ein in Salzsäure aufgefangenes Destillat auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, wobei sich eine Krystallmasse abschied, deren wässerige Lösung mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag gab, der sich nach der Platinbestimmung als Platinsalmiak erwies.

0·5960 *g* des bei 105° C. zur Gewichtsconstanz gebrachten Niederschlages gaben 0·26176 *g* Platin = 43·92% (statt 44·20%).

Ferners wurde, um zu bestimmen, was neben Ammoniak entstanden sei, eine grössere Menge Glycocoll mit Jodwasserstoff erhitzt, der Röhreninhalt unter mehrmaligem Zusatz von Wasser fast bis zur Trockene destillirt, das saure Destillat mit Natriumbisulfit entfärbt, durch Bleicarbonat entjodet, vom entstandenen Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Silbersulfat versetzt, um in Lösung gebliebenes Bleijodid zu fällen und die vollständig jodfreie Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Es ging eine sauer reagirende Flüssigkeit über, die mit Silberoxyd eingedampft, ein Silbersalz gab, das sich nach Aussehen und Silbergehalt als Acetat erwies.

0·2567 *g* Salz gaben 0·1652 *g* Ag = 64·35% statt 64·66%.

Jodwasserstoff wirkt also in der Hitze derart auf Glycocoll ein, dass unter Abscheidung von Jod Ammoniak und Essigsäure entstehen, wie dies folgende Gleichung versinnbildlicht:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ COOH \end{matrix}\right. + 3\,JH = CH_3COOH + JNH_4 + J_2$$

II. α-Alanin ($CH_3CH(NH_2).COOH$).

(Berechnet 19·01% NH_3.)

	g Alanin	mit JH	durch Stunden	auf °C.	gaben NH_3	
1.	0·357	20 cm^3	18	150	0·0495 *g*	= 14·00%
2.	0·426	20	20	180	0·0753	= 17·60
3.	0·6513	25	20	200	0·122052	= 18·74

Der Nachweis der beiden Spaltungsproducte (Ammoniak und Propionsäure) wurde ähnlich geführt wie bei Glycocoll.

0·523 *g* Platindoppelsalz gaben 0·20369 *g* Pt = 44·17%.

0·2015 *g* Silbersalz der Säure gaben 0·1199 *g* Ag = 59·50% statt 59·66%.

Die Reactionsgleichung lautet:

$$CH_3CH\left\langle\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right. + 3JH = CH_3.CH_2COOH + JNH_4 + J_2.$$

III. β-Alanin ($CH_2NH_2.CH_2.COOH$).
(Berechnet 19·01% NH_3.)

Dasselbe war dargestellt nach der Vorschrift Mulder's.[1] Es wurde in etwa 50%iger Ausbeute erhalten; Stickstoffbestimmung und Elementaranalyse stimmten auf die Formel $C_3H_7NO_2$.

0·2019 *g* Substanz gaben 0·1434 *g* H_2O und 0·2978 *g* CO_2.

0·6950 *g* Substanz lieferten bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung eine Menge Ammoniak, die 16·89 *cm*³ einer Salzsäure neutralisirte, von der je 1 *cm*³ 0·016899 *g* HCl enthielt. Dies entspricht einem Gehalt von 15·75% N.

	Berechnet	Gefunden
C.....	40·45%	40·21%
H.....	7·86	7·88
N.....	15·73	15·75.

Dabei möchte ich noch erwähnen, dass das von mir dargestellte β-Alanin nicht den von Mulder[2] angegebenen und auch im Beilstein'schen Handbuch aufgenommenen Schmelzpunkt 180° zeigte, sondern selbst beim Erhitzen auf 220° weder in offener, noch in geschlossener Capillare zum Schmelzen zu bringen war. Dagegen sublimirte die Substanz nach der Angabe von Heintz[3] unter geringfügiger Verkohlung.

[1] B. B. 9, 1903.
[2] L. c. 1904.
[3] A. 156, 48.

Die quantitativen Versuche ergaben:

	g β-Alanin	mit JH	durch Stunden	auf °C	gaben NH_3	
1.	0·437	20 cm^3	24	120	0·03457 g	= 7·89%
2.	0·732	30	24	150	0·08249	= 11·25
3.	0·5183	30	24	180	0·0929617	= 17·93
4.	0·2213	15	20	200	0·042001	= 18·97

Ammoniakbestimmung und Propionsäurenachweis wurden wie oben vorgenommen.

0·9169 g Chloroplatinat gaben 0·40344 g Pt = 44·00%.

0·4374 g Silbersalz gaben 0·2600 g Ag = 59·44% statt 59·66%.

Reactionsgleichung:

$$CHNH_2 . CH_2 . COOH + 3 JH = CH_3CH_2 . COOH + JNH_4 + J_2 .$$

IV. Leucin.

(Berechnet 13·00% NH_3.)

Dasselbe wird nach Hüfner[1] durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 140—150° in Ammoniak und Capronsäure gespalten. Wie ich gefunden habe, erfolgt die Spaltung bei dieser Temperatur nicht quantitativ, sondern erst bei langem Erhitzen auf 180° C.

Die Untersuchung wurde an einem im hiesigen Laboratorium aus Caseïn dargestellten und bis zum Verschwinden der Tyrosinreaction gereinigten Präparate vorgenommen.

	g Leucin	mit JH	durch Stunden	auf °C.	gaben NH_3	
1.	0·2546	15 cm^3	12	120	0·01504 g	= 5·90%
2.	0·3478	20	16	140	0·028176	= 8·10
3.	0·4650	25	24	160	0·047258	= 10·16
4.	0·3545	20	40	180	0·04261	= 12·01
5.	0·4670	25	70	180	0·060078	= 12·87

Über die Structur der entstehenden Capronsäure spricht sich Hüfner am angeführten Orte nicht aus.

[1] Z. f. Ch., 1868, 391.

Aus jüngst veröffentlichten Versuchen folgern Schultze und Lykiernik[1] für das aus pflanzlichem Eiweiss dargestellte Leucin die Constitution einer α-Amidoisobutylessigsäure, geben aber gleichzeitig die Möglichkeit zu, dass anders dargestellte Leucine anders constituirt sein könnten.

Die von mir aus meinem Präparate dargestellte Capronsäure erwies sich nach Krystallwassergehalt und Löslichkeit des Kalksalzes als die normale. Diese Identificirung der Säure wurde folgendermassen vorgenommen: Nach dem Erhitzen einer grösseren Menge Leucin mit Jodwasserstoff wurde der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, mit schwefliger Säure entfärbt und bis auf wenige Cubikcentimeter abdestillirt; aus dem sauren Destillate wurde durch abwechselnden Zusatz von Kupfersulfat und schwefliger Säure das Jod entfernt; dabei ging etwas Kupfercapronat mit in den Niederschlag, während eine ganz kleine Menge Jod als Jodkupfer in Lösung blieb. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages wurde das Filtrat zur vollständigen Fällung des Jods mit Silbersulfat versetzt, abermals filtrirt und hierauf unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure destillirt, wobei eine sauer reagirende Flüssigkeit überging. Der hauptsächlich aus Kupferjodür neben wenig Kupfercapronat bestehende Niederschlag wurde ebenfalls mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure destillirt, bis im Destillat Jodwasserstoff nachgewiesen werden konnte. Die Flüssigkeit im Kolben wurde nun neuerlich mit Wasser versetzt und die Destillation in der beschriebenen Art mehrmals wiederholt. Die vereinigten Capronsäuredestillate wurden in bekannter Weise in das Kalksalz übergeführt, von dem eine Wasser- und Calciumbestimmung, sowie eine Löslichkeitsermittelung vorgenommen wurde.

0·3711 *g* presstrockenes Salz gaben beim Erhitzen auf 120° C. 0·0235 *g* Wasser ab; beim nachfolgenden Glühen hinterblieben 0·0721 *g* CaO.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6·33%	6·25%
CaO	19·43	19·44.

[1] B. B. 24, 669.

Bei der Löslichkeitsbestimmung gaben **10·5460** *g* der bei 23° C. durch mehrstündiges Schütteln hergestellten gesättigten Lösung beim Abdampfen mit Schwefelsäure **0·1299** *g* SO_4Ca. 100 Theile Wasser lösen also bei 23° C. 2·50643 *g* wasserfreies Salz, während sich nach den Angaben von Keppich[1] für normalcapronsaures Calcium 2·51225 *g* berechnen.

Dass die bei der Zersetzung entstehende Base thatsächlich Ammoniak war, wurde wieder durch eine Platinbestimmung nachgewiesen.

0·5834 *g* Platinsalz gaben 0·2578 *g* Pt = 44·18%.

Demnach lautet die Reactionsgleichung:

$$CH_3(CH_2)_3CH(NH_2).COOH + 3JH = CH_3(CH_2)_4COOH + \\ + JNH_4 + J_2$$

V. Asparaginsäure $\left(\begin{array}{l} CH(NH_2).COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}\right)$.

(Berechnet 12·79% NH_3.)

Bei den mit dieser Säure vorgenommenen Versuchen zeigte sich nach dem Erhitzen mit Jodwasserstoff beim Öffnen der Röhre stets starker Druck, der von Kohlensäure herrührte, die durch Einleiten in Barytwasser nachgewiesen wurde.

	g Substanz	mit JH	durch Stunden	auf ° C.	gaben NH_3	
1.	0·2916	20 cm^3	25	180	0·030692 *g*	= 11·36%
2.	0·1004	15	15	200	0·01243	= 12·38
3.	0·6540	35	25	200	0·08282	= 12·66

Ausserdem war eine flüchtige Säure entstanden, die sich als Propionsäure erwies:

0·3172 *g* Silbersalz gaben 0·189 *g* Ag = 59·60% statt 59·66%.

Ammoniakbestimmung:

0·4725 *g* Chloroplatinat gaben 0·2080 *g* Pt = 44·02%.

[1] W. M., 1888, 594.

Reactionsgleichung:

$$C_2H_3(NH_2)(COOH)_2 + 3JH = C_2H_5.COOH + CO_2 + JNH_4 + J_2.$$

VI. Glutaminsäure $\left(CH_2 \begin{cases} CH(NH_2).COOH \\ CH_2.COOH \end{cases}\right)$.

(Berechnet 11·59% NH_3.)

	g Substanz	mit JH	durch Stunden	auf ° C.	gaben NH_3	
1.	0·4586	20 *cm*³	12	150	0·0246 *g*	= 4·2 %
2.	0·2910	15	20	180	0·0280	= 9·62
3.	0·4291	20	12	200	0·0420	= 9·79
4.	0·6546	30	20	200	0·06677	= 10·20
5.	0·4275	25	20	220	0·49213	= 11·51

Ausserdem wurden Kohlensäure (wie oben) und Buttersäure nachgewiesen.

0·249 *g* Silbersalz gaben 0·139 *g* Silber = 55·82% statt 55·40%.

NH_3-Bestimmung:

0·4678 *g* Chloroplatinat gaben 0·2059 *g* Pt = 44·01%.

Reactionsgleichung:

$$C_3H_5(NH_2)(CO_2H)_2 + 3JH = C_3H_6.COOH + JNH_4 + J_2 + CO_2.$$

In den Kreis meiner Untersuchungen wurden auch die drei Amidobenzoesäuren einbezogen. Rosenstiehl[1] gibt an, durch Erhitzen derselben mit überschüssigem Jodwasserstoff (sp. Gew. über 2) zu den entsprechenden Toluidinen gekommen zu sein. Bei meinen Versuchen entstanden nur geringe Mengen indifferenter, flüchtiger, in H_2O unlöslicher Öle von deutlich an Benzol erinnerndem Geruch (Kohlenwasserstoffe), während die Hauptreaction stets in dem Sinne verlief, dass NH_3 abgespalten und Benzoesäure gebildet wurde.

[1] Z. f. Ch., 1869, 471.

VII. *o*-Amidobenzoesäure $\left(C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{COOH} \;\; 1, 2\right)$.

(Theoretisch 12·41% NH_3.)

	g Substanz	mit JH	auf ° C.	durch Stunden	gaben NH_3	
1.	0·426	20 cm^3	120	20	0·01345 *g*	= 3·16%
2.	0·5130	25	150	12	0·0189	= 3·68
3.	0·4790	25	180	20	0·0325	= 6·78
4.	0·3565	20	200	20	0·02943	= 8·256
5.	0·4782	25	220	24	0·05046	= 10·55
6.	0·5291	25	250	24	0·0583068	= 11·02
7.	0·4975	25	250	60	0·0550236	= 11·06
8.	0·5764	25	280	50	0·0634415	= 11·18

Beim Öffnen der Röhren wurde CO_2, in dem bei der Destillation mit Natronlauge übergehenden Antheil qualitativ Anilin durch die Furfurolreaction und die Chlorkalkprobe nachgewiesen.

In dem sauren Destillate, das unmittelbar nach dem Öffnen der Röhren erhalten wurde, befand sich ein Kohlenwasserstoff, der durch nochmalige Destillation der Flüssigkeit, wobei die zuerst übergehenden Antheile für sich aufgefangen wurden, sich als ein leichtes Öl abschied. Indessen wurden aus etwa 5 *g* Säure nur wenige Tropfen des Öles erhalten, das deutlichen Geruch nach aromatischen Kohlenwasserstoffen besass und beim Destilliren aus dem Ölbade bei einer Badtemperatur von 72 bis 75° C. überging.

Ausserdem enthielt dieses Destillat noch Benzoesäure, die nachgewiesen wurde durch Entfärben desselben mit schwefliger Säure und Ausschütteln mit Äther. Beim Verdunsten des mit etwas schwefligsäurehaltigem Wasser gewaschenen Äthers blieb eine weisse Krystallmasse zurück, die beim Erhitzen unter Entwicklung eines kratzenden Geruches in weissen Nadeln sublimirte, die den Schmelzpunkt 122° C. zeigten, während für Benzoesäure 120° C. angegeben ist.

Von der Salzsäure neutralisirenden Base wurden Platinbestimmungen an drei Fractionen ausgeführt.

1.	0·536 *g* Chloroplatinat	gaben	0·2359 *g* Pt	= 44·00%.
2.	0·2252 *g* „	„	0·0863 *g* Pt	= 38·33%.
3.	0·0640 *g* „	„	0·0234 *g* Pt	= 36·56%.

Für Ammoniak sind 44·20%, für Anilin 32·93% berechnet. Die in der zweiten und dritten Fraction gefundenen Zahlen weisen daher in Übereinstimmung mit dem qualitativen Befunde auf eine Beimengung von Anilin zu dem der Hauptmenge nach entstandenen Ammoniak.

Es scheint also, dass die Anthranilsäure einerseits durch blosse Temperaturwirkung in Anilin und Kohlensäure gespalten wird, anderseits unter Einwirkung von Jodwasserstoff in Ammoniak und Benzoesäure zerfällt.

VIII. *m*-Amidobenzoesäure $\left(C_6H_4\left<\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right. 1, 3\right)$.

(Berechnet 12·41%.)

Diese Säure zerfällt mit JH schon bei 180° quantitativ in NH_3 und Benzoesäure, ohne dass CO_2 und Kohlenwasserstoffe nachweisbar wären.

	g Säure	mit JH	auf °C.	durch Stunden	gaben NH_3	
1.	0·8485	40 cm^3	150	8	0·038329 *g*	= 8·27%
2.	0·4778	25	180	12	0·0669078	= 12·33

Die beiden Zerfallsproducte wurden wie bei VII bestimmt. Die Benzoesäure zeigte Schmelzpunkt 120°, Sublimation unter kratzendem Geruch und die Reaction mit Fe_2Cl_6.

0·4650 *g* Chloroplatinat der Base gaben 0·2060 Pt = 44·00%.

IX. *p*-Amidobenzoesäure $\left(C_6H_4\left<\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right. 1, 4\right)$.

(Berechnet 12·41%.)

Auch hier entsteht, wie bei der *o*-Verbindung, neben Benzoesäure und NH_3 noch CO_2 und Kohlenwasserstoffe. Die quantitativen Versuche ergaben:

	g Substanz	mit JH	auf °C.	durch Stunden	gaben NH_3
1.	0·459	30 cm^3	120	20	0·02768 g = 6·03%
2.	0·527	30	150	24	0·4573 = 8·68
3.	0·3215	20	180	24	0·03016 = 9·37
4.	0·4620	25	200	24	0·05120 = 11·08
5.	0·6735	40	220	30	0·08103 = 12·03

Der wie bei Anthranilsäure gewonnene kohlenwasserstoffartige Körper ging aus dem Ölbade bei einer Badetemperatur von 75 bis 88° C. über. Zu einer Fractionirung war die Menge nicht ausreichend.

Die Base ergab folgende Platinzahlen:

1. Fr. 0·5555 g Pt-Salz gaben 0·244 g Pt = 43·93%.
2. Fr. 0·5110 g „ „ 0·225 g Pt = 44·00%.
3. Fr. 0·3185 g „ „ 0·1388 g Pt = 43·56%.
4. Fr. 0·1080 g „ „ 0·0465 g Pt = 43·06%.

Benzoesäure wurde wie in den beiden früheren Fällen isolirt und der Schmelzpunkt mit 120° C. gefunden.

Ein Vergleich des Verhaltens der drei isomeren Amidobenzoesäuren zeigt, dass eigenthümlicherweise die *m*-Säure bei weitem leichter ihr Amid als Ammoniak abgibt, wie die *o*- und die *p*-Säure. Erstere zerfällt glatt nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown COOH\end{matrix} + 3\,JH = JNH_4 + C_6H_5.COOH + J_2.$$

Die beiden anderen Säuren erleiden zwar durch Jodwasserstoff analoge Zersetzungen, doch treten bei ihnen noch Nebenreactionen auf (Abspaltung von CO_2, Auftreten von Kohlenwasserstoffen).

Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Amidosäuren wird demnach die Amidgruppe je nach der Constitution der Säure mit verschiedener Leichtigkeit abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt. In einzelnen Fällen bedarf es hiezu keiner sehr hohen Temperatur und bewirken auch andere Halogenwasserstoffsäuren die Bildung von NH_3. Ein solcher Fall liegt in der Colchicinsäure

vor, welche nach Zeisel[1] als Amidosäure aufzufassen ist und schon bei 150° C. durch concentrirte Salzsäure in NH_3 und andere bisher noch nicht studirte Producte übergeht.

Besondere Erwähnung verdient unter meinen Versuchsergebnissen das Auftreten von CO_2 bei der Einwirkung von JH auf amidirte zweibasische Säuren.

Schliesslich sei es mir noch gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Lieben und Herrn Adjuncten Dr. Zeisel, für die freundliche Unterstützung, die sie mir bei Ausführung meiner Arbeit zu Theil werden liessen, auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

[1] W. M., 1888, 6.

Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinaalkaloide

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Das mir eben zugekommene Maiheft der Monatshefte zeigt im Einlauf an, dass die Herren Lippmann und Fleissner eine Untersuchung, betitelt „Über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Chinin und das Isochinin", der kais. Akademie zur Veröffentlichung vorgelegt haben.

Nachdem nun schon seit mehreren Monaten im hiesigen Institute von mir und den Herren v. Bucher, Neumann, Pum und Schubert das Verhalten der bekannteren vier Chinaalkaloide und einiger ihrer Derivate gegen Jodwasserstoff gleichfalls untersucht worden ist, glaube ich die bisher erhaltenen Resultate in Kürze mittheilen zu sollen.

Chinin, Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin in concentrirter Jodwasserstoffsäure gelöst, gehen langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Wasserbadwärme in gelb bis orangeroth gefärbte Verbindungen über, welche durch Vereinigung von ein Moleküle Base mit drei Molekülen HJ entstanden sind.

Chinin und Chinidin spalten unter Umständen auch noch Methyl ab und es entstehen dann in Kalilauge lösliche Verbindungen der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$. Alle die erwähnten Substanzen krystallisiren sehr gut und sind in Wasser so gut wie nicht, in absolutem Alkohol schwierig, leichter in verdünntem Alkohol löslich, aus welchem sie bei vorsichtiger Behandlung unverändert umkrystallisiren. Die aus den isomeren Alkaloiden

entstehenden Producte gleicher Zusammensetzung sind in Ansehen, Löslichkeit und durch ihren Schmelzpunkt bestimmt verschieden.

Die empirische Zusammensetzung dieser Additionsproducte ist ganz so wie man sie nach den bisherigen Untersuchungen von Königs, Zorn und mir über die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Chinabasen erwarten konnte.

Dagegen ist ihre chemische Natur in einigen Fällen anders als zu vermuthen war.

Zwar spalten die Verbindungen $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ und $C_{19}H_{22}N_2O.(HJ)_3$, die aus Chinin und Cinchonidin entstehen, mit Alkalien kalt oder in gelinder Wärme behandelt, zwei Moleküle Jodwasserstoffsäure ab und liefern Basen $C_{20}H_{25}N_2O_2J$, beziehlich $C_{18}H_{23}N_2OJ$, die in ihrer Zusammensetzung ganz analog jenen sind, die aus den bisher beschriebenen Additionsproducten der Chinaalkaloide mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure dargestellt wurden. Die isomeren Verbindungen $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ und $C_{18}H_{22}N_2O.(HJ)_3$ aus Chinidin und Cinchonin werden aber auch durch überschüssiges Alkali nur derart zersetzt, dass ein Molekül Jodwasserstoffsäure austritt und Basen der Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ und $C_{19}H_{24}N_2O.J_2$ entstehen, welche so gut wie nicht gefärbt sind und auch nach ihrem sonstigen Verhalten Perjodide bestimmt nicht, also gewiss auch Jodwasserstoffadditionsproducte sind. Ganz analog verhalten sich die aus Chinin und Chinidin entstehenden, in Kalilauge löslichen Verbindungen $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$, die aus ersterem spaltet zwei, die aus letzterem wieder bloss ein Molekül Säure ab.

Dieser wesentliche und constitutionelle Unterschied zwischen Chinin und Chinidin, sowie zwischen Cinchonidin und Cinchonin ist umso wichtiger, weil alle die bisherigen und so zahlreichen Untersuchungen über die Chinabasen nennenswerthe Verschiedenheiten im Verhalten der isomeren Alkaloide nicht kennen gelehrt haben.

Nicht uninteressant ist, dass die Alkaloide, welche das circularpolarisirte Licht in gleichem Sinne drehen, das gleiche Sättigungsvermögen zeigen.

Doch darf nicht unerwähnt bleiben, dass auch das Chinin, wenngleich viel schwieriger wie das Chinidin, auch noch ein zweites Molekül HJ additionell aufzunehmen vermag, wenn es

mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·96 und in grossem Überschuss erwärmt wird. Die unter Methylabspaltung jetzt entstehende Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$ gibt mit Alkalien zersetzt aber immer ein Gemisch der Basen $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2$ und $C_{19}H_{23}N_2O_2J_2$. Chinidin dafür gibt mit sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure keine anderen Producte als mit der verdünnteren.

Die kurz angedeuteten Verhältnisse sind selbstverständlich nicht bloss durch Analyse der ursprünglich entstandenen salzartigen Verbindungen und der aus ihnen entstehenden Basen, sondern auch durch die Untersuchungen von anderen Salzen festgestellt.

Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Chinabasen kam unter der doppelten Voraussicht in Angriff, dass das addirte Jod leichter beweglich sein wird als in den analogen Chlor- und Bromverbindungen, und dass in Folge dessen auch ein Austausch von Jod gegen Atomgruppen durchführbar sei, desshalb Derivate der ursprünglichen Basen entstehen können, deren Spaltung neue Gesichtspunkte geben wird. Die erste Annahme hat sich natürlich erfüllt, die zweite leider nicht. Alle Versuche mit Ätzalkalien, Natriumäthylat, Natriummalonsäureester, Anilin, Silberbenzoat, Silbernitrat etc. verliefen derart, dass sowohl aus den ein, als auch aus den zwei Jod enthaltenden Basen der additionelle Jodwasserstoff wieder abgespalten wurde.

Dieser Wiederaustritt verläuft aber nicht immer in gleicher Richtung. Die Base $C_{19}H_{24}N_2OJ_2$ aus Cinchonin gab mit Silbernitrat fast ausschliesslich, mit Natriumalkoholat überwiegend neugebildetes Cinchonin; bei der letzteren Reaction entstand in kleinerer Menge eine in Äther leicht lösliche Base, die bisher nicht krystallisiren wollte, vielleicht aber doch Isocinchonin ist.

Die Chinidinverbindung $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ dagegen gibt bei gleicher Behandlung nicht die ursprüngliche Base, sondern eine isomere Verbindung, die zwar verschiedene schwer lösliche, aber durchwegs schwierig krystallisirende Salze liefert. Die isomere Chininverbindung verhält sich im Ganzen ganz ähnlich, regenerirt aber doch immer auch etwas Chinin. Ebenso erhält man aus der in Kalilauge löslichen Chininverbindung nicht, wie möglicherweise der Fall sein konnte, Cuprein, sondern eine isomere Base.

Relativ leicht lassen sich die verschiedenen Hydrojodverbindungen durch Zinkstaub reduciren. Die resultirenden jodfreien Basen sind noch wenig untersucht, doch scheint sicher, dass sie mit jenen Producten, die durch directe Reduction der Chinabasen entstehen, nichts gemein haben. Sie sind theilweise flüssig und fast ohne Zersetzung flüchtig, sehr reich an Wasserstoff, zum Theil wahrscheinlich frei von Sauerstoff, Verhältnisse, die eine eingehendere Untersuchung nahe legen.

Ich will alle theoretischen Speculationen vermeiden und mich nur in der Richtung äussern, dass nämlich aller Wahrscheinlichkeit nach in den jodhältigen freien Basen eine Reduction des Chinolinkernes nicht vorliegen dürfte.

Chinolin und *p*-Chinanisol (der Methyläther des *p*-Oxychinolins) werden auch von Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1·96 nicht im Geringsten verändert; das letztere spaltet lediglich Methyl ab. Ebenso haben Chitenin und Cinchotenin, die bei der Oxydation von Chinin und Cinchonin mit Kaliumpermanganat entstehenden Basen, keinerlei Fähigkeit, Jodwasserstoff ins Molekül aufzunehmen. Desshalb ist die Annahme gerechtfertigt, dass die Addition in allen Fällen bei der sogenannten zweiten Hälfte der Chinaalkaloide erfolgt.

Gibt man diese aber zu, dann kann man in dieser Hälfte einen hydrirten Chinolinring nicht annehmen, denn selbst für den noch immer hypothetischen Fall, dass der bisher noch nicht genau beschriebene Sauerstoff als Hydroxyl gebunden sei, berechnet sich in jenem höchstens eine Doppelbindung, und eine Addition von zwei Molekülen JH wäre nur bei einer Sprengung des Chinolinringes möglich, gegen welche doch schon der Umstand spricht, dass die Anlagerung von Jodwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

Die ausführliche Beschreibung der hier mitgetheilten und anderer nicht weiter erwähnter Versuche ist vor der letzten Akademiesitzung nicht mehr möglich gewesen; sie wird nach den Ferien erfolgen.

Über die α-Orthozinnsäure

von

Dr. G. Neumann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Nachstehend beschriebene Beobachtungen wurden gelegentlich von Versuchen gemacht, Germanium in den Mutterlaugen von Zinnsalz aufzufinden. Es schien von vornherein nicht unmöglich, dass in den Zinnerzen spurenweise Germaniumverbindungen vorkommen und dass solche sich in den Mutterlaugen des Zinnchlorürs soweit anhäufen können, dass nicht nur ihr Nachweis, sondern auch ihre Isolirung möglich ist.

Um etwa vorhandenes Germanium aufzufinden, verfuhr ich ähnlich wie es Winkler für die Gewinnung des Germaniumsulfids aus dem Argyrodit vorgeschrieben hat; es wurden die Ammoniumthiosalze dargestellt, diese mit der berechneten Menge Salz- oder Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat von dem ausgeschiedenen Schwefelmetall mit überschüssiger Säure versetzt, welche Germaniumsulfid ausfällen soll.

In der That erhielt ich bei dem ersten Vorversuch, bei welchem die Lauge [1] mit einer zur Lösung fast ausreichenden Menge von gelbem Schwefelammonium erwärmt und dann in der erwähnten Weise fractionell mit titrirter Schwefelsäure gefällt wurde, nicht unerhebliche Mengen eines rein weissen Niederschlages, dessen äussere Eigenschaften ganz der Beschreibung von Winkler entsprachen, der beim Waschen mit schwefel-

[1] Ich erhielt diese durch Vermittlung des Herrn Prof. Skraup aus der chemischen Fabrik Wagenmann & Seybel in Liesing; sie besass ein specifisches Gewicht von 1·8 und enthielt nur geringe Beimengungen von Blei, Eisen und Kupfer.

wasserstoffhaltigem Alkohol bedeutend zusammenfiel, in Wasser etwas löslich war, dessen Lösung mit Metallsalzen die beschriebenen Reactionen gab, Schwefel enthielt u. s. f., so dass die Vermuthung, es liege Germaniumsulfid vor, gerechtfertigt erschien.

Trotz mannigfacher Abänderung wollte es später aber nicht mehr gelingen, die weisse Fällung wieder hervorzurufen, und dies veranlasste mich, andere Wege einzuschlagen, deren kurze Beschreibung wenigstens den Werth haben dürfte, Anderen Mühe zu ersparen.

Die Lauge wurde mit Zink in neun gleich grossen Antheilen ausgefällt. Die beiden äussersten und mittleren Antheile wurden mit Schwefel und Soda geschmolzen. Die fractionelle Fällung der Lösungen der Schmelzen ergaben bloss Zinnsulfid, auch die wässerigen Filtrate enthielten nichts Anderes.

Dieselben Fractionen mit Salpetersäure oxydirt, eingedampft, mit Wasser ausgekocht, die Lösungen verdampft, der Rückstand in Schwefelammonium gelöst und fractionell mit Säuren gefällt, zeigten ganz dasselbe.

Dasselbe negative Resultat gaben Versuche, das Ammoniumdoppelchlorid durch fortgesetzte Krystallisation zu spalten und aus den verschiedensten Fractionen ein weisses Sulfid zu gewinnen.

Endlich habe ich noch das aus der Zinnlauge mit Zink ausgefällte Metall im Chlorstrom in das Tetrachlorid übergeführt und letzteres fractionell destillirt, mit der Vorsicht, dass die bei der Darstellung und bei der Destillation entweichenden Dämpfe einen mit feuchten Glasperlen beschickten Absorptionsthurm durchstreichen mussten.

Aber weder aus diesem noch aus der Fraction 40°—113° der der Destillation, bei welcher 300 *g* reines Zinntetrachlorid bei 113° hervorgingen, war auch eine Spur Germaniumsulfid zu gewinnen. Der bei der fractionellen Fällung letzt abgeschiedene Niederschlag, oxydirt und im Wasserstoffstrome geglüht, gab Zahlen, die auf ein Oxyd RO_2 mit dem Atomgewicht 109·36 passen, so dass die Anwesenheit irgend erheblicher Mengen von Germanium bestimmt ausgeschlossen werden kann.

Das als Hauptmenge erhaltene Zinnchlorid, in derselben Weise auf Zinnoxyd verarbeitet und dann analysirt, führte zu

dem Atomgewicht 118·10; es zeigte einen viel niedrigeren Siedepunkt, als ihn Bongartz und Classen[1] angeben.

In der Literatur[2] finden wir folgende Siedepunkte für Zinntetrachlorid mitgetheilt:

Autor	Druck	Siedepunkt
Andrews	752 *mm*	112·5° C.
Pierre	753	115·4
Hagen	755	112
Thorpe	760	113·89
Dumas	767	120
Bongartz und Classen	ohne Angabe	120.

Da diese Angaben ziemlich variiren und zum Theil von meiner Beobachtung abweichen, war eine nähere Untersuchung dieses Gegenstandes nöthig. Mehrere käufliche und selbst dargestellte, aber stets kurz vor der Siedepunktsbestimmung fractionirte Proben wurden in einem mit Dephlegmator und corrigirtem Thermometer[3] versehenen Kolben destillirt und die Vorlage während der Destillation mit einer Röhre verbunden, deren Schenkel, je nach dem im Inneren des Apparates gewünschten Druck, mehr oder weniger tief in Wasser tauchte. Die Druckröhre war von der Vorlage durch Chlorcalcium- und Ätzkalkröhren getrennt. Die Beobachtungen ergaben folgendes Resultat:

Druck	Wassersäule	Siedepunkt
725 *mm*	—	112° C.
730	67·5 *mm*	$112^1/_3$
740	203·5	113
750	337·5	$113^1/_2$
752	365·5	$113^1/_2$
753	379·0	$113^1/_2$
755	405·0	$113^2/_3$
760	472·5	114
767	567·5	$114^1/_3$
770	607·5	$114^1/_2$

---

1 Bongartz und Classen, Berichte der Deutschen chem. Ges., 1888, XXI *b*, 2903.

2 Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

3 Es wurden fixirt der Schmelzpunkt des Schnees, der Siedepunkt des Wassers, des Anilins und des Naphtalins. Direct nach jeder Destillation wurde der Siedepunkt des Wassers controllirt. Die Ablesungen geschahen natürlich mit dem Fernrohr.

Es ist also hiermit erwiesen, dass von allen mit Druckangabe versehenen Siedepunkten des Zinntetrachlorids nur einer, und zwar der von Thorpe, richtig ist.

Das aus der Zinnlauge gewonnene Metall lieferte ein Bromid, dessen Siedepunkt bei 201° lag, eine Zahl, die mit den Angaben von Carnally und O'Shea und von Bongartz und Classen übereinstimmt.

Der aus der Zinnlauge einmal und nicht wieder erhaltene weisse schwefelhaltige Niederschlag gab oxydirt und im Wasserstoffstrom geglüht Zahlen, die auf das Atomgewicht 115·74 passen, war also trotz seines eigenthümlichen Verhaltens auch nur eine Zinnverbindung.

Seine Wiedererzeugung aus Zinntetrachlorid ist mir erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen.

Fresenius[1] gibt an, dass ein weisser Niederschlag wie der beschriebene bisweilen entsteht, wenn man in Zinnchloridlösungen Schwefelwasserstoff einleitet; er hält diese Verbindung für ein Zinnsulfochlorid. Ähnliches beobachtete Barfoed;[2] er erhielt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in metazinnsaure Salze weisse Niederschläge.

Lässt man wenig Schwefelwasserstoff auf eine viel Ammoniumsulfat haltige Zinnchloridlösung wirken, so scheidet sich diese Zinnverbindung aus. Die besten Verhältnisse scheinen mir zu sein: ein Theil concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser auf zwei Theile einer fünfprocentigen Zinnchloridlösung, vermischt mit vier Theilen gesättigter Ammoniumsulfatlösung. Der so entstandene Niederschlag ist rein weiss. Er enthält aber nach dem Waschen weder Schwefel, noch Chlor oder Ammoniak und muss daher als Zinnsauerstoffverbindung betrachtet werden. Um zu prüfen, welche Oxydationsstufe des Zinns vorliege, wurde die Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst; sie löste sich schon in der Kälte auf, ist also keine Metazinnsäure. Diese Flüssigkeit gab mit Quecksilberchlorid nach einigem Stehen einen Niederschlag, welcher auf die Anwesenheit von Zinnoxydul schliessen

---

[1] Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 14. Aufl., 1874, 179.

[2] Barfoed, Kraut-Gmelin, Handbuch der anorgan. Chemie, 6. Aufl. 1875, 112.

liess. Dieses musste durch die reducirende Wirkung des Schwefelwasserstoffs entstanden sein.

Es war denkbar, dass nur Zinnoxydul gebildet würde, wenn der Sauerstoff der Luft bei der Bildung des Niederschlages gänzlich ferngehalten würde. Ein diesen Forderungen Rechnung tragender Versuch geschah in folgender Weise. Ein hoher Cylinder[1] war mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung führte ein Heber, dessen innerer, nach oben wieder aufgebogener Schenkel bis zur Oberfläche des erzeugten Niederschlages reichte. In der zweiten Bohrung befand sich ein Tropftrichter und in der dritten ein rechtwinkelig gebogenes, unter dem Stopfen endendes Leitungsrohr, welches mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat nebst Waschflaschen verbunden war.

In den Cylinder kam zunächst die Zinnchloridlösung, dann wurde der Stopfen mit dem am Ende mittelst Quetschhahn verschlossenen Heber aufgesetzt, alsdann der Rest des Cylinders mit Kohlensäure gefüllt und hierauf die Ammoniumsulfatlösung und das Schwefelwasserstoffwasser durch den Tropftrichter gegeben, indem der Stöpsel der Waschflaschen gelüftet und sowohl dieser, wie der Trichterhahn sofort nach dem vollendeten Einfliessen geschlossen wurde. Hatte der Niederschlag sich abgesetzt, so öffnete man den Quetschhahn am Heber und die über der Zinnverbindung stehende Flüssigkeit wurde durch die Kohlensäure herausgedrückt. Dann wurde wie vorher der Cylinder mit ausgekochtem Wasser gefüllt, der Inhalt umgeschüttelt und solange mit Wasser gewaschen, wie noch die abfliessende Flüssigkeit Schwefelsäure- oder Chlorreaction zeigte. Darauf wurde mit ausgekochtem absolutem Alkohol und schliesslich mit Äther gewaschen, welcher nach der Poleck-Tümmel'schen Methode[2] gereinigt war. Der Niederschlag kam dann in einen mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator, welcher evacuirt wurde.

Nach dem völligen Trocknen wurde die Substanz, wie schon angegeben, auf Zinnoxydul untersucht. Sie enthielt davon nur wenig. Sie wurde nunmehr gepulvert und im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht belassen.

---

[1] F. Streintz und G. Neumann, Ann. der Physik und Chemie, 1890.

[2] Poleck und Tümmel, Berichte der Deutschen chem. Ges., 1889, XXII *b*, 2863.

Analyse: 1·0348 *g* Substanz lieferten 0·1223 *g* Wasser oder 11·72%; $SnO_2.H_2O$ verlangt 10·72% Wasser.

Es ist dies also dasselbe Hydroxyd, welches schon Weber[1] und Fremy[1] auf anderem Wege erhalten hatten.

Da dieses Hydroxyd ziemlich hygroskopisch erschien, wurde versucht, ob es nicht beim Liegen an der Luft in $SnO_2.2H_2O$ übergehe. Nach dreimonatlichem Liegen an der Luft, während welcher Zeit es täglich gewogen wurde, schwankte das Gewicht nur noch proportional dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Es wurde daher das niedrigste Gewicht während dieser Schwankungen bei der quantitativen Analyse berücksichtigt.

Analyse: 0·7267 *g* Substanz gaben beim Glühen im Luftstrom 0·1456 *g* Wasser ab oder 20·04%. Es blieben zurück 0·5825 *g* Zinnoxyd oder 80·21%.

	Gefunden	Berechnet für $SnO_2.2H_2O$
SnO_2	80·21%	80·66%
H_2O	20·04	19·34.

Da diese Verbindung sich leicht in Salzsäure löste und auch sonst die Eigenschaften der α-Zinnsäure hatte, ist sie die isomere Verbindung zu dem von Fremy untersuchten *m*-Zinnsäurehydrat $Sn(OH)_4$. Der geringe Gehalt an Zinnoxydul erklärt, wesshalb zu viel Zinnoxyd bei der Analyse gefunden wurde.

Dieselbe Zusammensetzung hat der Niederschlag, wenn er nach dem Auswaschen an freier Luft bis zum constanten Gewicht liegen bleibt. Da auch hier Schwankungen wahrnembar sind, habe ich das auftretende niedrigste Gewicht bei der Analyse in Rechnung genommen.

Analyse: 1·2517 *g* Substanz verloren beim Glühen im Luftstrom 0·2589 *g* Wasser oder 20·40% und es blieben zurück 0·9987 *g* Zinnoxyd oder 79·78%.

	Gefunden	Berechnet für $SnO_2.2H_2O$
SnO_2	79·78%	80·66%
H_2O	20·40	19·34.

---

[1] Weber und Fremy, Kraut-Gmelin, Handbuch der anorgan. Chemie, 6. Aufl., 1875, 109.

Also auch die so erhaltene Verbindung war α-Zinnsäurehydrat, und es ist somit erwiesen, dass das der Vierwerthigkeit des Zinns entsprechende Zinnhydroxyd $Sn(OH)_4$ in den zwei Modificationen in dem Metazinnsäurehydrat und dem Zinnsäurehydrat vorliegt.

Es erübrigt noch zu untersuchen, ob bei dem oben mitgetheilten Process nicht auch andere Alkalisalze an Stelle von Ammoniumsulfat mit demselben Erfolg angewendet werden können, und ob nicht des Ferneren der Zusatz von Schwefelwasserstoff gänzlich unterbleiben dürfte, ohne die Reaction zu beeinträchtigen. Die folgenden Schemata geben kurz Bericht über diese Untersuchungen und deren Resultate.

I. Zinnchloridlösung und Alkalisalz ohne Schwefelwasserstoff.

Alkalisalz gesättigte Lösung	5% Zinnchloridlösung	Nach dem Mischen	Nach 24 Stunden
100 *cm*³ KCl	50 *cm*³	klar	klar
100 NaCl	50	„	„
100 AmCl	50	„	„
300 K_2SO_4	150	nach kurzer Zeit weisser Niederschlag, sinkt langsam nieder	Niederschlag voluminöser als wenn mit H_2S versetzt
300 Na_2SO_4 ...	150		
300 Am_2SO_4 ..	150		
100 KNO_3 [1] ...	50	klar	Opalescenz (nach einigen Tagen trüb)
100 $NaNO_3$ ...	50	„	klar
100 $AmNO_3$ ...	50	„	„

II. Zinnchloridlösung und Alkalisalz mit Schwefelwasserstoff.

Alkalisalz gesättigte Lösung	Schwefelwasserstofflösung conc.	5% Zinnchloridlösung	Nach dem Mischen	Nach 24 Stunden
100 *cm*³ KCl	25 *cm*³	50 *cm*³	Anfangs klare gelbe Lösung, später schwache Trübung	Schwacher gelber Niederschlag
100 NaCl	25	50		
100 AmCl ...	25	50		

[1] Barford, Löwenthal und Rose geben an, dass metazinnsaure Salze mit Alkalinitraten weiss gefällt werden (Kraut-Gmelin, Handbuch a. a. O.).

Alkalisalz gesättigte Lösung	Schwefelwasserstofflösung conc.	5% Zinnchlorid lösung	Nach dem Mischen	Nach 24 Stunden
300 cm^3 K_2SO_4 ...	75 cm^3	150 cm^3	sofort weisser Niederschlag, setzt sich rasch zu Boden	weisser Niederschlag
300 Na_2SO_4 ..	75	150		
300 Am_2SO_4 .	75	150		
100 KNO_3....	25	50	klar	Trübung
100 $NaNO_3$ ..	25	50	„	Opalescenz
100 $AmNO_3$..	25	50	„	„

Die Einwirkung von Natriumsulfat und Ammoniumnitrat auf Zinntetrachlorid ist schon von Löwenthal[1] studirt worden. Bei ersteren habe ich den von diesem Forscher beschriebenen Effect beobachtet; mit Ammoniumnitrat konnte ich, trotz wiederholter Versuche mit mehreren Ammoniumnitratproben verschiedenen Ursprungs und, um gewiss keine Metazinnsäure dabei zu haben, mit frisch dargestellter fünfprocentiger Zinntetrachloridlösung auch nach 24stündigem Stehen keine Fällung entdecken. Da Löwenthal das Ausfällen von Zinnverbindungen mit Ammoniumnitrat für quantitativ-analytische Untersuchungen empfiehlt, erscheint mir diese Beobachtung sehr merkwürdig. Auch beim Erwärmen fiel erst nach längerer Zeit ein Niederschlag heraus.

Die Sulfate lieferten also mit und ohne Schwefelwasserstoff in Zinnchloridlösung deutliche weisse Niederschläge, daher wurden mit ihnen, behufs analytischer Untersuchung, die Proben in grösserem Massstabe angestellt. Die gut gewaschenen Fällungen zeigten alle *o*-Zinnsäurereaction und waren weiss, mit Ausnahme jener von Zinntetrachlorid und Ammoniumsulfat, welche zu gelblichgrauen opalartigen Stücken zusammenschrumpfte. Alle wurden fein pulverisirt an der Luft bis zum constanten Gewicht gelassen und analysirt:

Angewendete Substanz		Zinnoxyd Gewicht	Zinnoxyd Procent	Wasser Gewicht	Wasser Procent
$K_2SO_4+H_2S$....	1·9175 *g*	1·5270 *g*	79·63	0·3910 *g*	20·39
K_2SO_4..........	1·0185	0·8115	79·67	0·2080	20·42
$Na_2SO_4+H_2S$....	2·2757	1·8080	79·49	0·4738	20·82
Na_2SO_4.........	2·2423	1·7743	79·13	0·4691	20·92
$Am_2SO_4+H_2S$...	1·2517	0·9987	79·78	0·2589	20·40
Am_2SO_4........	2·2820	1·8504	81·08	0·4440	19·46

[1] Löwenthal, Journal für prakt. Chemie, 77, 324.

Diese Analysen sprechen also ebenfalls für die Formel $SnO_2 2H_2O$, denn diese Verbindung[1] enthält 80·66% SnO_2 und 19·34% H_2O.

Die Thatsache, dass nicht nur Metazinnsäure, sondern auch die sogenannte α-Zinnsäure als Orthoverbindungen bestehen können, ist nicht unwichtig. Die zwei Verbindungen unterscheiden sich nicht in den Zusammensetzungen, sondern im Moleculargewichte, und entgegen neueren Ansichten ist die von Berzelius noch immer richtig, welcher Zinn- und Metazinnsäure als isomere Verbindungen (im jetzigen weiteren Sinne) angenommen hat.

---

[1] Die beschriebene Verbindung scheint identisch zu sein mit dem o-Zinnsäurehydrat, dem Fremy und Weber ihren Analysen gemäss die Formel geben: $3SnO_2, 7H_2O$ (Kraut-Gmelin, Handbuch, 1875, 109). In Graham-Otto's Lehrbuch der anorgan. Chemie, 2, II, 1273 wird diese Zusammensetzung als „sehr unwahrscheinlich" bezeichnet, eine Bemerkung, die mit der obigen Vermuthung sehr gut in Einklang zu bringen ist.

Über den Benzoësäureester des Glycosamins

von

Dr. G. Pum.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Gleichzeitig mit Kueny[1] habe ich mich mit der Untersuchung des Glycosamins beschäftigt und bin in mancher Beziehung, so was die Einwirkung von Phenylhydrazin, sowie salpetriger Säure auf den Benzoësäureester des Glycosamins, zu denselben negativen Resultaten wie jener gelangt. Auch andere Reactionen versagten; so wirken Halogenwasserstoffsäuren auf Glycosamin gar nicht oder unter totaler Zerstörung ein, die Oxydation mit Brom lieferte stets nur amorphe Producte, reducirende Agentien griffen Glycosaminchlorhydrat nicht an, und das gleiche gilt von dessen Benzoësäureester, der aber bei gesteigerter Temperatur stets Benzoësäure abgab.

Was die Zusammensetzung des Benzoësäureesters betrifft, bin ich zu wesentlich anderen Resultaten als Kueny,[2] und bei Versuchen, die meinigen unabhängig von der Elementaranalyse zu stützen, auf eine nicht schwierig ausführbare Methode gekommen, vermittelst welcher man den Benzoësäuregehalt in Estern mit genügender Genauigkeit in Fällen ermitteln kann, wo die gewöhnlichen Vorschriften mit Sicherheit nicht ausführbar sind.

Da ich die Zusammensetzung des Benzoësäureesters anders gefunden habe wie Kueny, glaube ich die von mir eingehaltenen Bedingungen der Darstellung angeben zu müssen.

---

[1] Zeitschrift für physiolog. Chemie, XIV, 4.

[2] Bis auf die quantitative Bestimmung der Benzoësäure war die Untersuchung vollendet, als mir die Untersuchung von Kueny bekannt wurde.

Benzoylirung des Glycosamins.

I.

Durch mehrstündiges Erhitzen des Glycosaminchlorhydrates mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid gelang die Benzoylirung nicht, wie auch Kueny angibt; nach dem Zerreiben der Reactionsmasse und Extraction mit Natriumcarbonat hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aber nur Benzoësäureanhydrid war.

Als jedoch 2 *g* Glycosaminchlorhydrat mit 6·5 *g* Benzoylchlorid zwei Stunden in einem Kölbchen mit aufgesetzter Capillare auf dem Ölbade auf 150—160° erhitzt wurden, trat bei 150° die Entwicklung von Salzsäure ein, die ganze Masse färbte sich intensiv braun und hinterliess beim Verreiben mit Natriumcarbonatlösung braune Krystalle, die, aus Alkohol oft umkrystallisirt, den anfänglichen Schmelzpunkt 135° auf 202° erhöhten. Leider hatte ich von dem höchstschmelzenden Product nicht soviel, um eine Elementaranalyse machen zu können, es ist aber wohl nicht zu zweifeln, dass das erhaltene Product identisch mit jenem des gleichen Schmelzpunktes ist, das durch Benzoylirung in alkalischer Lösung entsteht. Die Ausbeute ist sehr gering, und wird dadurch erklärt, warum Kueny auf diese Art negative Resultate erhalten hat. Rasch und in relativ guter Ausbeute erfolgt die Darstellung nach der Methode von Schotten, Baum und Baumann.

Je 15 *g* Glycosaminchlorhydrat, in 60 Theilen Wasser gelöst, versetzte ich mit 420 cm^3 10% Natronlauge und 60 cm^3 Benzoylchlorid. Die Gemenge wurden unter zeitweiliger Abkühlung solange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid fast vollständig verschwunden war und sich das abgeschiedene Benzoylderivat zu einer zusammenhängenden teigigen Masse vereinigt hatte. Dann wurde die alkalische Flüssigkeit abgegossen, das abgeschiedene Glycosaminbenzoat zu wiederholten Malen mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte. Die durch diese Operation consistenter gewordene Masse zweier Operationen wog 15 *g*

Dieselbe wurde nun mit ungefähr 50 *g* Alkohol auf dem Dampfbade erhitzt. Hiebei färbte sich der Alkohol gelb, während

sich ein krystallinischer weisser Körper absetzte. Nun wurde Alkohol zugesetzt und zum Kochen erhitzt, bis vollständige Lösung erfolgte; hiezu waren 1200 *g* Alkohol erforderlich.

Die gelbliche Lösung kochte ich längere Zeit mit geglühter Thierkohle. Die hiernach filtrirte Flüssigkeit war vollkommen farblos und schied schon beim Filtriren zu Gruppen vereinigte nadelförmige Krystalle ab; nach dem vollständigen Erkalten erstarrte die ganze Lösung zu einem filzigen Brei. Die von der Mutterlauge durch Absaugen getrennte Krystallmasse wurde mit Alkohol gewaschen und nochmals in der 70 fachen Menge kochenden Alkohols gelöst und zum Krystallisiren gebracht. Nach dem Absaugen der Mutterlauge und Auswaschen mit Alkohol trocknete ich die erhaltenen Krystalle über concentrirter Schwefelsäure. Die Menge derselben betrug 8 *g*. Eine ausgeführte Schmelzpunktbestimmung ergab die Schmelztemperatur zu 203°. Der angegebene Schmelzpunkt änderte sich auch nach sechsmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht. Aus den Mutterlaugen wurden durch Eindampfen und wiederholtes Umkrystallisiren noch 2 *g* der bei 203° schmelzenden Krystalle erhalten.

Ein kleiner Theil der Krystalle, aus Eisessig umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 200°, welch' letzterer nach nochmaligem Umkrystallisiren auf 203° stieg. Die erhaltenen Krystalle, noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, ergaben wieder den Schmelzpunkt zu 203°, welcher sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Dafür stieg bei einer anderen Darstellung, wo das rohe Estergemenge direct aus Eisessig umkrystallisirt wurde, der Schmelzpunkt allmälig bis auf 215°, ähnlich wie es Kueny beschreibt. Leider war diese Substanz verbraucht, als ich meine späteren Beobachtungen machte, und dann nicht wieder zu erhalten. Ich hatte aber festgestellt, dass die Zusammensetzung durch die Verschiedenheit des Schmelzpunktes nicht berührt wird

Die Analysen sind mit Material verschiedener Darstellung ausgeführt, Nr. 3 und 4 mit dem Ester vom Schmelzpunkt 215°.

1. 0·1155 *g* lieferten 0·2975 *g* CO_2 und 0·05 *g* H_2O.
2. 0·2000 *g* lieferten 0·516 *g* CO_2 und 0·0865 *g* H_2O.
3. 0·1286 *g* lieferten 0·329 *g* CO_2 und 0·0514 *g* H_2O.
4. 0·106 *g* lieferten 0·2717 *g* CO_2 und 0·0469 *g* H_2O.
5. 0·2200 *g* lieferten 4 cm^3 N bei *B* 738 und *t* 16°.

	Berechnet für	
	$C_6H_8(C_7H_5O)_5NO_5$	$C_6H_9(C_7H_5O)_4NO_5$
C	70·38	68·57
H	4·72	4·87
N	2·00	2·34

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	70·21	70·36	69·79	69·9	—
H	4·81	4·81	4·44	4·91	—
N	—	—	—	—	2·06

Die gefundenen Zahlen stimmen sowohl im Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt ziemlich genau mit den für das Pentabenzoylglycosamin berechneten Zahlen, während sie von denen des Tetrabenzoates besonders im Kohlenstoffgehalt sehr stark abweichen. Da die von Kueny gemachten Beobachtungen mit Ausnahme seiner Analysenzahlen mit den meinen fast völlig übereinstimmen, so ist es wohl ausgemacht, dass sein Tetraester nichts anderes als der Pentaester ist. Das Pentabenzoylglycosamin bildet schneeweisse, feine Nadeln, die, unlöslich in Wasser, sich in ungefähr 200 Theilen kalten, leichter in kochendem Alkohol, sowie heissem Eisessig lösen. Durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure wird unter Abspaltung von Benzoësäure wieder salzsaures Glycosamin gebildet.

Dieselben Spaltungsproducte erhält man, wenn die aus den alkoholischen Mutterlaugen gewonnenen teigigen Massen mit concentrirter Salzsäure gekocht werden, sowie aus den öligen Verbindungen, die sich abscheiden, wenn die nach der Benzoylirung abgegossene Salzlösung nochmals mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt wird.

Obzwar die Elementaranalyse über die Zusammensetzung des Esters kaum Zweifel lässt, schien es mir doch noch wünschenswerth, jene durch directe Benzoylbestimmungen zu bestätigen.

Da bei der Verseifung des Esters mit Alkalien Ammoniak und andere Zerstörungsproducte des Glycosamins entstehen müssen, welche die genaue Bestimmung der Benzoësäure erschweren, ging ich derart vor, dass ich mit der zehnfachen

Menge concentrirter Salzsäure, die mit Benzoësäure gesättigt war, durch zweistündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° zerlegte. Nach ein- bis zweitägigem Stehen wurde der Rohrinhalt vor der Pumpe filtrirt, zunächst mit der benzoësäurehaltigen Salzsäure, dann mit einer wässerigen Benzoësäurelösung vollständig gewaschen. Der Filterrückstand enthielt neben Benzoësäure geringe Mengen kohliger Substanz, die sich in Natronlauge aber nur spurenweise löste.

Er wurde in überschüssiger $^1/_{10}$ N. Natronlauge gelöst, dann durch Übersättigen mit Säure und Zurücktitriren mit Lauge bestimmt. Lakmus ist als Indicator nicht anwendbar, wohl aber Phenolphtaleïn. Die Normallösungen waren auf reine Benzoësäure gestellt.

Das Verfahren hat mehrere Fehlerquellen, deren erheblichste sein dürften, dass beim Mischen der zwei Waschflüssigkeiten etwas Benzoësäure ausfällt, und neben Benzoësäure auch kleine Mengen humöser Substanzen vom Alkali gelöst werden.

Thatsächlich ist auch in allen Fällen der Benzoylgehalt zu hoch gefunden worden. Der Fehler, etwa 1% +, ist aber viel kleiner als die Differenzen, die sich für ± Benzoyl in den meisten Fällen berechnen und meist 5% übersteigen.

In der Zusammenstellung der Analysen bedeuten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ NaOH jene durch Über- und Zurücktitriren gefundene Menge, die zur Neutralisation der gewaschenen Benzoësäure nothwendig war.

Glycosaminbenzoat.

0·703 *g* verbrauchten 45·8 *cm*³ $^1/_{10}$ NaOH.
0·415 *g* „ 30·2 *cm*³ „ „
0·500 *g* „ 36·0 *cm*³ „ „
0·420 *g* „ 30·2 *cm*³ „ „

Benzoësäure.

Gefunden	Berechnet für das 4.,	5.,	6. Benzoat
88·4%			
88·7	82·0	87·3	91·1%
87·8			
88·7			

Die gefundenen Werthe erhalten dadurch weitere Stütze, dass Benzoesäureester von zweifelloser Zusammensetzung ebenfalls ziemlich gut stimmende, aber auch etwas zu hohe Zahlen lieferten.

Benzoësäure.

Glycerintribenzoat.	Gefunden	Berechnet für 3,	2 Benzoyle
0·420 *g* verbrauchten 81·4 cm^3.	91·2	90·6	81·3%

Dextrosepentabenzoat.	Gefunden	Berechnet für 4,	5,	6 Benzoyle
0·480 *g* verbrauchten 81·4 cm^3.	89·0	81·9	87·2	91·0%

Aus dem Angeführten geht hervor, dass das Glycosamin, das wahrscheinlich Aldehyd oder Anhydrid ist, entgegen den Beobachtungen von Baumann und Kueny vollständig benzoylirt werden kann.

Zur Kenntniss der Überwallungsharze

von

Max Bamberger.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

Nachdem auf Anregung des Herrn Prof. Benedikt im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule das Verhalten der Harze bei den quantitativen Reactionen zuerst von v. Schmidt und Erban[1] studirt, und deren Angaben sodann von mir durch die Bestimmung des Methoxylgehaltes[2] ergänzt worden waren, konnte auf Grund der erhaltenen Daten an eine eingehendere wissenschaftliche Untersuchung jener Harze gegangen werden, welche bei diesen Reactionen besonders auffallende Zahlen ergaben.

Ich habe auf Wunsch des Herrn Prof. Benedikt zunächst das Studium der Überwallungsharze der einheimischen Coniferen übernommen, welches desshalb interessante Resultate zu liefern versprach, weil ich in einem derselben, dem Überwallungsharze der Schwarzföhre (*Pinus Laricio* Poir.) einen auffallend hohen Methoxylgehalt entdeckt hatte, während andere Coniferenharze, z. B. Colophonium, das Scherrharz, die Harze von *Pinus Taeda* und *Pinus halepensis* kein Methoxyl enthalten.

Über Veranlassung des Herrn Prof. J. Wiesner wurden zwei Überwallungsharze von Herrn Dr. F. Krasser, Assistent am pflanzenphysiologischen Institute der hiesigen Universität,

---

[1] Monatshefte für Chemie, VII, 655.

[2] Ebenda, XI, 84.

einer näheren Untersuchung unterzogen, wofür ihm hier der wärmste Dank ausgedrückt werde. Dr. F. Krasser schreibt diesbezüglich:

„Bei der naturhistorischen Charakterisirung der beiden Harzproben ergab sich, dass das eine sich als typisches Überwallungsharz der Schwarzföhre (*Pinus Laricio* Poir.) erwies, das andere als Überwallungsharz der Fichte (*Picea vulgaris* Link) anzusehen sei. Das Überwallungsharz der Schwarzföhre wurde schon 1869 von Wiesner entdeckt und in einem seiner für die technische Waarenkunde grundlegenden Werke [1] beschrieben. Behufs Vergleichung mit dem erst zu charakterisirenden Überwallungsharz der Fichte erlaube ich mir diese Beschreibung, in einigen Punkten ergänzt, wiederzugeben, daran soll sich die naturhistorische Charakteristik des Überwallungsharzes der Fichte anschliessen.

a) Das Überwallungsharz der Schwarzföhre.[2]

Die vorliegenden Stückchen haben die Gestalt kleiner Rollkieselsteine, im Durchmesser meist 1—2 *cm*. Die Oberfläche ist durch Verwitterung matt geworden. Die Bruchflächen frisch aufgebrochener Stücke sind von gelblicher Farbe und werden an der Atmosphäre roth mit einem Stich ins Violette. Das gepulverte Überwallungsharz wird schon nach einigen Stunden pfirsichblüthroth. Das Überwallungsharz repräsentirt sich als dichte homogene Masse, welche von kleinen bis stecknadelkopfgrossen, zusammenhanglosen Hohlräumen durchsetzt ist. In die amorphe Grundsubstanz sind zahlreiche doppeltbrechende Krystalle eingelagert. Reichlich sind schief rhombische Tafeln vorhanden, welche namentlich nach kurzer Einwirkung von Terpentinöl oder absolutem Alkohol deutlich hervortreten. Die ausserdem in der Grundmasse vorhandenen ausserordentlich zahlreichen kleinen, wetzsteinförmigen Krystalle treten vornehmlich zwischen gekreuzten Nicols deutlich in Erscheinung, wobei sie in verschiedenen Farben

[1] Wiesner, „Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame". Erlangen 1869, 111 und „Die Rohstoffe des Pflanzenreiches", Leipzig 1873, 100.

[2] Die mitgetheilte Beschreibung fusst auf der von Wiesner l. c. gegebenen.

aufleuchten. An den Kanten sind die Harzsplitter durchscheinend, der Bruch ist flach muschelig, der Glanz als Fettglanz, bernsteinartig zu bezeichnen. Die Dichte ist grösser als die des Wassers und geringer als die der concentrirten Schwefelsäure. Tenacität: spröde bis milde. Strich: weiss. Der Geruch ist angenehm und erinnert an die Zimmtsäure führenden Harze. Sehr deutlich tritt der aromatische Geruch beim gepulverten Harz auf, welches übrigens auch einen an Buttersäure erinnernden Geruch besitzt. Geschmack milde, aromatisch, nicht bitter. Organische Einschlüsse fanden sich nicht vor.

b) Das Überwallungsharz der Fichte.

Knollenförmige, unregelmässig gestaltete Stückchen verschiedener Grösse, 1—3 *cm* im Durchmesser, mit höckeriger, durch Verwitterung matter Oberfläche.

Die frischen Bruchflächen sind bei den festesten Stückchen gelblich und weiss gesprenkelt und werden an der Atmosphäre — wie beim Überwallungsharze der Schwarzkiefer — roth mit einem Stich ins Violette. Bei den meisten Stückchen erscheint jedoch die Bruchfläche marmorirt, der conglomeratartigen Structur des Harzes entsprechend, welches sichtlich aus weissen, gelben bis braunen Massen zusammengesetzt ist. Das gepulverte Harz wird auch nach Tagen nicht pfirsichblühroth, sondern licht zimmtbraun. Die dichtesten Stücke sind der Structur nach homogen, hie und da von sehr kleinen zusammenhanglosen Hohlräumen durchsetzt, während andere Stücke fast körnige Structur aufweisen. Homogene und körnige Structur sind oft an einem Stücke in seinen verschiedenen Partien zu beobachten. In die amorphe Grundmasse sind theils tafelförmige, theils kleine wetzsteinförmige Krystalle eingelagert. Sie sind zahlreich in den dichten homogenen Partien, treten fast gänzlich zurück in denjenigen, wo das Harz in Folge reichlichen Gehaltes an ätherischem Öle geschmeidig ist. Harzbruchstücke sind an den Kanten durchscheinend. Frische Bruchflächen besitzen Fettglanz. Der Bruch ist als flach muschelig bis erdig zu bezeichnen. Dichte grösser als die des Wassers, geringer als die der concentrirten Schwefelsäure. Tenacität: milde bis geschmeidig. Strich: weiss. Geruch lohartig, erinnert weder an Zimmtsäure, noch an Buttersäure;

namentlich am Harzpulver gut wahrzunehmen. Geschmack milde, etwas aromatisch, häufig ingwerartig, nicht bitter.

Organische Einschlüsse. Einzelne von den Harzstücken waren mit Rindenfragmenten im Zusammenhange. Die Art und Weise des Zusammenhanges liess das fragliche Harz als Überwallungsharz erkennen. Die anatomische Untersuchung der erwähnten Rindenfragmente lehrte, dass dieselben von *Picea vulgaris* Link herstammen. Diese Entscheidung wurde dadurch erleichtert, dass als Stammpflanze des Harzes nur Tanne, Lärche, Föhre und Fichte in Betracht kamen. Die anatomische Untersuchung der Rinden von Tanne, Lärche und Fichte wurde bekanntlich schon v. Höhnel (1880)[1] dargelegt, während Möller[2] auch die Föhre aufgenommen hat. Da das zu bestimmende Rindenfragment in der secundären Rinde Steinzellen besass, bei *Pinus* aber die secundäre Rinde gar keine sklerotischen Elemente enthält,[3] so konnte die Identificirung der fraglichen Rinde unter Berücksichtigung der Angaben v. Höhnel's nicht schwer fallen; sie war dann schon an dem gänzlichen Fehlen von Spicularzellen als Fichtenrinde zu erkennen."

Das Überwallungsharz der Schwarzföhre.

Eine grössere Menge des Überwallungsharzes der Schwarzföhre verdanke ich der Güte des Herrn C. Mitterer, Besitzer einer Mühle und Harzsiederei in Weissenbach an der Triesting. Ich erlaube mir hier an dieser Stelle, Herrn Mitterer für die Besorgung dieses nicht leicht zu beschaffenden Harzes meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Der Schmelzpunkt des Überwallungsharzes liegt bei circa 100°. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Eisessig, Amylalkohol, Aceton, theilweise in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, fast nicht in Petroleumäther.

Um den Einfluss des Lichtes und der Luft auf das Harz zu ermitteln, wurde es im Dunkeln gepulvert, worauf nach kurzer Zeit intensive Rothfärbung eintrat. Lässt man das gelbe Harz in die Barometerleere aufsteigen, so ist nicht die geringste Roth-

[1] Die Gerberrinden. Berlin 1880, S. 41 und 42.

[2] Anatomie der Baumrinden. Berlin 1882.

[3] Möller, l. c. S. 426.

färbung zu bemerken, selbst wenn das Harz lange dort bleibt. Setzt man das rothe Harz längere Zeit dem Einflusse der Luft aus, so geht die rothe Farbe in eine lichtbräunliche über.

Bei der Destillation des Harzes im Vacuum geht eine bräunlich gefärbte, dickflüssige Masse über, welche noch nicht näher untersucht worden ist. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Harzes mit einer Bleizuckerlösung, so erhält man einen sehr reichlichen gelben Niederschlag. Das Harz gibt eine sehr intensive Phloroglucinreaction.

Die Säure- und Jodzahl des Harzes wurde nach der Methode von Schmidt und Erban[1] bestimmt. Die Köttstorfer'sche Zahl konnte nicht bestimmt werden, da die alkalische Lösung des Harzes so dunkel gefärbt war, dass an ein Titriren nicht gedacht werden konnte.

Säurezahl	Jodzahl
116·6	51·9.

Die Methylzahlen wurden mit dem Methoxylbestimmungsapparat von Benedikt und Grüssner vorgenommen.

Methylzahlen.

Harz von Prof. Höhnel	Harz von Weissenbach
49·6	54·8
50·9	54·1.

Ein Vorversuch ergab die Beobachtung, dass, wenn man das Harz längere Zeit mit Wasser kocht, die Lösung vom geschmolzenen Harze abfiltrirt und mit Äther ausschüttelt, bei dessen Verdunsten eine ziemlich reichliche Menge eines krystallinischen Rückstandes bleibt.

Zur Darstellung einer grösseren Menge dieses Rückstandes wurden circa 3 *kg* des Harzes aufgearbeitet. Es erwies sich als vortheilhafter, das Harz zuerst in Alkohol aufzulösen und diesen dann durch Einleiten von Wasserdampf zu entfernen, als das Auskochen mit Wasser direct vorzunehmen. Die obige Quantität

[1] Monatshefte für Chemie, VII, 655.

Harz wurde mit etwa 9 *l* 70%igen Alkohol übergossen und einige Zeit stehen gelassen, wobei der grösste Theil des Harzes in Lösung ging. In der abfiltrirten, alkoholischen Flüssigkeit wurde nun in mehreren Partien der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf entfernt. Das Harz schied sich bei dieser Operation am Boden des Gefässes als geschmolzene Masse ab. Die über dem Harze befindliche wässerige Lösung *A* wurde abfiltrirt und einige Zeit stehen gelassen, wobei sich aus ihr eine grössere Menge eines harzartigen Körpers ausschied, welcher anfangs weich, später zu einer von zahlreichen Krystallen durchsetzten Masse erstarrte. Auf die Untersuchung dieser Masse wurde vorderhand nur insoweit eingegangen, als die Methylzahl bestimmt wurde, und zwar betrug dieselbe 60·4, war also grösser als die des ursprünglichen Harzes.

Aufarbeitung von *A*.

Aus der wässrigen Lösung schieden sich nach einigen Tagen reichliche Mengen von krystallinischen, weissen Krusten ab. Dieselben wurden anfangs abfiltrirt, im Verlaufe der Untersuchung zeigte es sich jedoch, dass dies nicht nothwendig ist, dass es vielmehr genügt, die Flüssigkeit sammt den Krusten dreimal mit Äther auszuschütteln. Beim Abdestilliren desselben hinterblieb im Destillationskolben eine reichliche Menge eines schön krystallisirten, gelblich gefärbten Rückstandes. Dieser Rückstand wurde in 95%igem Alkohol gelöst; die concentrirte Lösung erstarrte sehr bald zu einem krystallinischen Brei, welcher durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurde. Diese Operation mehreremale vorgenommen, lieferte eine gelblichweisse Masse, welche nun mit heissem Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt wurde. Es schieden sich aus der wässerigen Lösung sehr schöne, gelbe Krystalle aus, welche bei 195° unter Zersetzung schmolzen.

Die alkoholischen Mutterlaugen *B* wurden zur späteren [...]chung aufbewahrt.

[...]auf die beschriebene Art gewonnene Verbindung ist eine [...]welche kohlensaure Salze mit Leichtigkeit zersetzt, eine [...]e Farbe hat, leicht löslich in Alkohol, schwieriger in [...]fast unlöslich in Chloroform ist. Die wässerige Lösung

gibt mit Eisenchlorid eine intensive grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda dunkelroth wird. Bromwasser bewirkt in der Lösung zuerst eine dunkelbraune Färbung, dann einen braunen Niederschlag. Die wässerige Lösung reducirt eine Lösung von Silbernitrat. Essigsaures Blei gibt einen citronengelben Niederschlag. Alle diese aufgezählten Eigenschaften hat die Substanz mit der Kaffeesäure gemein.

Die Substanz der Elementaranalyse unterworfen, lieferte aber zu viel Kohlenstoff, so dass die Vermuthung nahe lag, dass dieselbe trotz des constanten Schmelzpunktes noch nicht ganz rein sei. Auch gab die Substanz eine kleine Methylzahl.

Die weitere Reinigung der Substanz wurde in der Weise vorgenommen, dass sie mehreremale mit Chloroform ausgekocht wurde. Das Chloroform löste eine geringe Menge eines Körpers *C*, welcher später beschrieben werden wird. Am vortheilhaftesten schien es, die Substanz *C* im Extractionsapparate mit Chloroform zu lösen. Der so gereinigte Körper wurde neuerdings mit Wasser umkrystallisirt und gab dann keine Methylzahl mehr. Der Schmelzpunkt ist bei 195°.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3369 *g* Substanz gaben 0·7481 *g* Kohlensäure und 0·1356 *g* Wasser.
II. 0·359 *g* Substanz gaben 0·795 *g* Kohlensäure und 0·146 *g* Wasser.
III. 0·3788 *g* Substanz gaben 0·8342 *g* Kohlensäure und 0·1454 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_9H_8O_4$
C	60·55	60·38	60·00	60·00
H	4·47	4·51	4·26	4·44.

Die Resultate der Verbrennungen stimmen gut zu der Formel der Kaffeesäure. Die früher angeführten Eigenschaften der aus dem Harz dargestellten krystallisirten Säure, sowie die Eigenschaften der noch später folgenden Derivate derselben liefern

den Beweis, dass die dargestellte Substanz nichts anderes als Kaffeesäure

$$C_6H_3\begin{cases}CH=CH-COOH\ (1)\\ OH\ (3)\\ OH\ (4)\end{cases}$$

ist.

Sie wurde zuerst von Hlasiwetz[1] aus der Kaffeegerbsäure, später dann von Tiemann und Nagai[2] aus dem Protocatechualdehyd dargestellt. Hofmann[3] fand die Kaffeesäure im Schierling.

Es findet sich in der Literatur keine Angabe, dass Kaffeesäure in einem Harze gefunden worden wäre.

Die von mir aus dem Überwallungsharz dargestellte Kaffeesäure wurde mit der in der Präparatensammlung des Laboratoriums vorhandenen, von Hlasiwetz dargestellten verglichen und zeigte sich mit dieser in allen Punkten identisch. Nur in Bezug auf den Wassergehalt ergab sich eine kleine Differenz. Hlasiwetz gibt an, dass die Kaffeesäure ein halbes Molekül Wasser enthalte, während ich bei der aus dem Harze dargestellten Säure entweder gar kein Wasser oder so viel fand, dass die Menge so ziemlich auf ein Molekül stimmte.

Es zeigte sich beim Umkrystallisiren aus Wasser, dass aus concentrirten heissen Lösungen die Säure wasserfrei krystallisirt, aus verdünnten wasserhaltig.

Aus verdünnten Lösungen erhaltene Krystalle gaben bei der Wasserbestimmung:

I. 0·4142 *g* Substanz verloren bei 120° 0·0354 *g* Wasser.
II. 0·3928 *g* Substanz verloren bei 120° 0·0338 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_9H_8O_4+H_2O$
Wasser	8·54	8·60	9·09.

[1] Annalen der Chem. und Pharm., 142, 221.
[2] Berliner Berichte, 11, 657.
[3] Ebenda, 17, 1922.

Es wurden behufs weiterer Feststellung der Identität beider Verbindungen noch zwei Derivate derselben dargestellt.

Darstellung des Acetylproductes.

Zur Darstellung desselben wurde die Substanz mit der vierfachen Menge von Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und nach beendeter Einwirkung in Wasser gegossen. Es löste sich alles in demselben auf und erstarrte nach kurzer Zeit zu einem krystallinischen Brei, der abgesaugt, mit Wasser ausgekocht und dann mit verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Man erhält so das Acetylproduct in feinen, weissen Nadeln, die bei 189° schmelzen.

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther. Eisenchlorid gibt mit der Lösung dieser Verbindung keine grüne Färbung mehr.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab nachstehende Resultate:

I. 0·327 *g* Substanz gaben 0·713 *g* Kohlensäure und 0·1336 *g* Wasser.
II. 0·3926 *g* Substanz gaben 0·8564 *g* Kohlensäure und 0·1615 *g* Wasser.
III. 0·2756 *g* Substanz gaben 0·6016 *g* Kohlensäure und 0·1129 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_9H_6(C_2H_3O)_2O_4$
C	59·44	59·49	59·50	59·09
H	4·52	4·55	4·54	4·54.

Tiemann und Nagai[1] stellten zuerst die Diacetylkaffeesäure dar; sie geben den Schmelzpunkt zu 190—191° an. Die Eigenschaften der von mir dargestellten Diacetkaffeesäure stimmen vollständig mit den Angaben der oben genannten Forscher.

[1] Berliner Berichte, 11, 656.

Einwirkung von Natriumamalgam.

5 *g* der Säure wurden in einem Kolben mit einer angemessenen Menge von Wasser und Natriumamalgam am Rückflusskühler durch eine Stunde gekocht. Die Lösung wurde sodann in der Weise neutralisirt, dass die Schwefelsäure durch das Kühlrohr des Kühlers in die Lösung gegossen wurde, da die alkalische Lösung der Hydrokaffeesäure für Luftzutritt ausserordentlich empfindlich ist. Die so abgesättigte Flüssigkeit wurde nun mehreremale mit Äther ausgeschüttelt, auf welche Weise man einen syrupösen Rückstand erhielt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser wurden schön ausgebildete Krystalle erhalten, welche sich sehr leicht in Wasser lösten.

Die Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt; die alkalische Lösung des Hydroproductes ist schwach röthlich gefärbt. Die Säure schmilzt bei 139°.

Dieses Hydroproduct zeigt sich mit der in der Sammlung des Laboratoriums vorhandenen, von Hlasiwetz[1] dargestellten Hydrokaffeesäure vollständig identisch. Der Schmelzpunkt der Hydrokaffeesäure von Hlasiwetz ist zwar nicht in der Literatur angegeben, er wurde von mir bestimmt und ist ebenfalls bei 139°.

Trotz dieser Übereinstimmung sind die Resultate der Analyse bezüglich des Kohlenstoffes zu hohe.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz lieferten nachstehende Werthe:

I. 0·2417 *g* Substanz gaben 0·5364 *g* Kohlensäure und 0·1218 *g* Wasser.

II. 0·2884 *g* Substanz gaben 0·6399 *g* Kohlensäure und 0·143 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_9H_{10}O_4$
C	60·40	60·50	59·30
H	5·58	5·51	5·50.

Herr Dr. J. Hockauf, Assistent am mineralogischen Museum des Herrn Prof. Schrauf an der hiesigen Universität, hatte die Freundlichkeit, die Krystalle der von mir dargestellten Hydro-

[1] Annalen der Chem. und Pharm., 142, 354.

kaffeesäure zu messen und den krystallographischen Vergleich mit der Hydrokaffeesäure von **Hlasiwetz** durchzuführen. Ich erlaube mir, an dieser Stelle Herrn Dr. **Hockauf** für seine freundliche Bemühung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Derselbe theilt mir Folgendes mit:

„Sechsseitige Krystalle nach $c = (001)$ tafelförmig entwickelt. Beobachtete Formen $c = (001)$, $a = (100)$, $p = (111)$. Die Basisfläche muldenförmig vertieft, die Pyramidenflächen facettirt, Kanten verkrümmt. Gute Signale nur an einer Pinakoid- und an einzelnen Pyramidenflächen. Selbst zusammengehörige Flächen sind nicht vollkommen parallel. Ein 4 *mm* langer, 3 *mm* breiter Krystall, welcher der Messung unterzogen wurde, ergab nachstehende Werthe:

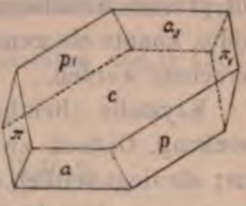


Fig. 1.

	Beobachtet		Monoklin gerechnet	
$a : c = (100) : (001) =$	72°	22'	*72°	
$a_1 : c_1 = (\bar{1}00) : (00\bar{1}) =$	71	38	72	
$c : a_1 = (001) : (\bar{1}00) =$	106	45	108	
$c_1 : a = (00\bar{1}) : (100) =$	109	14	108	
$a : p = (100) : (111) =$	63	20	*62	50'
$\pi : a = (1\bar{1}1) : (100) =$	62	37	62	50
$\pi_1 : a_1 = (\bar{1}1\bar{1}) : (\bar{1}00) =$	62	15	62	50
$p_1 : a = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (100) =$	63	10	62	50
$p : a_1 = (111) : (\bar{1}00) =$	115	32	117	10
$a_1 : \pi = (\bar{1}00) : (1\bar{1}1) =$	118	1	117	10
$a : \pi_1 = (100) : (\bar{1}1\bar{1}) =$	117	13	117	10
$p_1 : a = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (100) =$	117	39	117	10
$p : \pi = (111) : (1\bar{1}1) =$	105	15	104	59
$p_1 : \pi_1 = (1\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}1\bar{1}) =$	104	48	104	59
$\pi : p_1 = (1\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	75	57	75	1
$\pi_1 : p = (\bar{1}1\bar{1}) : (111) =$	74		75	1
$p : c = (111) : (001) =$	58	41	*58	22
$p_1 : c_1 = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (00\bar{1}) =$	56	36	58	22
$\pi : c = (1\bar{1}1) : (001) =$	58	47	58	22
$\pi_1 : c_1 = (\bar{1}1\bar{1}) : (00\bar{1}) =$	59	25	58	22
$c : p_1 = (001) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	121	30	121	38
$c_1 : p = (00\bar{1}) : (111) =$	123	11	121	38
$c : \pi_1 = (001) : (\bar{1}1\bar{1}) =$	120	55	121	38
$c_1 : \pi = (00\bar{1}) : (1\bar{1}1) =$	120	52	121	38

Die Winkel 72°, 62° 50′, 58° 22′ sind Mittelwerthe. Auf Grund derselben wurde das monosymmetrische Axenverhältniss $a:b:c = 2\cdot5604:1:1\cdot9676$, $\eta = 108°$ gerechnet.

Nach obigen Messungen sind die Krystalle asymmetrisch, mit grosser Annäherung an Monosymmetrie. Da jedoch b(010) fehlte, konnte ein genaues asymmetrisches Axenverhältniss nicht gerechnet werden.

Krystalle lichtbräunlich, durchsichtig; starke Doppelbrechung. Optisch zweiaxig. Auf (001) tritt eine Axe in Luft aus; sie liegt seitlich der scheinbaren Symmetrieebene nahe der Kante a_1/c. Die Auslöschungsrichtung bildet auf 001 mit der Kante a/c einen Winkel von circa $6^1/_2$°.

Die Hydrokaffeesäure Hlasiwetz ist krystallographisch und optisch übereinstimmend mit der Hydrokaffeesäure Bamberger."

Aufarbeitung von *B*.

Es wurde bereits früher erwähnt, dass die Kaffeesäure bei der Analyse anfangs immer zu hohe Zahlen für den Kohlenstoff lieferte und der Grund hiefür darin lag, dass der Säure noch ein zweiter, durch Chloroform extrahirbarer Körper *C* beigemengt war. Die grösste Menge dieses Körpers befand sich aber nun in den alkoholischen Mutterlaugen, welche beim Absaugen der Kaffeesäure erhalten wurden. Aus denselben krystallisirte sehr bald ein Körper, der von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf Thonplatten getrennt wurde. Die trockene Masse wurde in Chloroform gelöst; nach dem Einengen der Lösung schieden sich schöne weisse Krystalle aus, die abfiltrirt und mit heissem Wasser umkrystallisirt wurden.

Man erhielt so aus der wässerigen Lösung sehr schöne, lange, farblose, irisirende Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und in Äther lösten. In kaltem Wasser sind sie fast unlöslich. Doch löst sich die Verbindung mit gelber Farbe in Alkalien. Die wässerige Lösung dieser Verbindung gibt mit Bleizuckerlösung eine reichliche gelbe Fällung und mit Eisenchlorid einen dunkelgelbbraunen Niederschlag. Die Verbindung schmilzt bei 169°.

Alle diese Eigenschaften hat die Verbindung mit der Ferulasäure

$$C_6H_3\begin{cases} CH = CH—COOH & (1) \\ (OCH_3) & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$$

gemein. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·3022 *g* Substanz gaben 0·6794 *g* Kohlensäure und 0·1337 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_{10}O_4$
C	61·36	61·85
H	4·92	5·15.

Ausserdem wurde noch die Methylzahl der Säure bestimmt

I. 0·4227 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4942 *g* Jodsilber.

II. 0·3736 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·440 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

I.	II.	$C_{10}H_{10}O_4$
74·6	75·2	77·4.

Es wurde ferner auch die Bestimmung der Basicität der bei 100° getrockneten Säure nach der Methode von Fuchs[1] vorgenommen, welche nachfolgende Resultate ergab:

I. 0·0966 *g* Substanz entwickelten bei einem Druck $B = 734$ *mm* und einer Temperatur $T = 15°$ an Schwefelwasserstoff 11·8 cm^3.

II. 0·0896 *g* Substanz entwickelten bei einem Druck $B = 752$ *mm* und einer Temperatur $T = 17·5°$ an Schwefelwasserstoff 11·1 cm^3.

In Procenten ersetzbaren Wasserstoffs		
I.	II.	$C_{10}H_{10}O_4$
0·491	0·505	0·51.

---

[1] Monatshefte für Chemie, IX, 1132.

Die Ferulasäure wurde zuerst von Hlasiwetz und Barth[1] in der *Asa foetida* aufgefunden, dann von Tiemann und Nagai[2] durch Kochen von Acetylferulasäure mit Kalilauge dargestellt.

Die von mir gewonnene Ferulasäure zeigte mit der in der Präparatensammlung des Laboratoriums vorhandenen, von Hlasiwetz und Barth dargestellten, vollständige Übereinstimmung. Auch der Schmelzpunkt der Säure aus der *Asa foetida* beträgt 169°.

Man kann die Ferulasäure auch nach der Methode, welche Hlasiwetz und Barth bei der Darstellung aus der *Asa foetida* angeben, zu ihrer Gewinnung aus dem Überwallungsharze anwenden.

Es wird das Harz in Alkohol gelöst, die Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgepresst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man erhält so ein Gemenge von Kaffeesäure und Ferulasäure, welche dann durch Chloroform getrennt werden müssen.

Die Ausbeute an Kaffeesäure und Ferulasäure ist aber viel besser, wenn man das Verfahren, das ich früher beschrieben habe, anwendet, nämlich das Auskochen mit Wasser.

Die Ausbeute an Kaffeesäure und Ferulasäure beträgt für die erstere circa $4^0/_0$, für letztere circa $1^0/_0$ des angewandten Harzes. Es muss hiebei bemerkt werden, dass selbst durch oftmaliges Auskochen des Harzes mit Wasser dasselbe nicht an beiden obgenannten Säuren erschöpft werden konnte. Die Säurezahl des viermal mit Wasser ausgekochten Harzes ist 58, die Methylzahl beträgt 52·39, ist also fast ganz dieselbe, wie die des unausgekochten Harzes.

Die wässerigen Lösungen der letzten Harzabkochungen geben mit Bleizuckerlösung noch immer sehr reichliche gelbe Fällungen. Schüttelt man die letzten wässerigen Lösungen mit Äther aus und destillirt denselben ab, so bekommt man Syrupe, die sehr schwer krystallisiren.

Es ist wohl sicher anzunehmen, dass die Kaffeesäure und Ferulasäure präformirte Bestandtheile des Überwallungsharzes

[1] Annalen der Chem. und Pharm., 138, 64.

[2] Berliner Berichte, 9, 416 und 11, 649.

bilden, da sie nach einem so einfachen Verfahren gewonnen werden können. Es ist noch zu erwähnen, dass sich beim Auskochen des Harzes ein penetranter Geruch nach Buttersäure bemerkbar machte.

Darstellung des Vanillins aus dem Überwallungsharz.

Es wurde bereits früher angedeutet, dass das Harz eine sehr starke Phloroglucinreaction gibt. Um nun das Vanillin zu isoliren, wurden die alkoholischen Mutterlaugen *B*, aus denen die Ferulasäure entfernt wurde, eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Natriumbisulfit ausgeschüttelt. Die weitere Aufarbeitung geschah nach der Methode, welche Tiemann und Haarmann[1] zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille angeben. Schliesslich wurde das Vanillin durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt.

Die so gewonnene Substanz zeigte alle Eigenschaften des Vanillins

$$C_6H_3\begin{cases} CHO & (1) \\ O.CH_3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$$

Die Methoxylirung desselben ergab nachstehende Methylzahl:

0·0764 *g* Substanz gaben 0·1156 *g* Jodsilber.

In 1000 Theilen:

	$C_8H_8O_3$
96·5	98·6.

Die Quantität des gewonnenen Vanillins war eine geringe. Das Vanillin wurde von Jannasch und Rump[2] in dem Siam-Benzoëharz und von E. Schmidt[3] in der *Asa foetida* aufgefunden.

Abietinsäure aus dem Harze darzustellen, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, womit ich natürlich nicht behaupten will,

---

[1] Berliner Berichte, 8, 1115.
[2] Ebenda, 11, 1635.
[3] Arch. Pharm. [3], 24, 534—535 und Berliner Berichte, 19, 705 *c*.

dass keine vorhanden sei, aber nach den bekannten Methoden zur Isolirung derselben konnte ich keine finden.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf das ausgekochte Überwallungsharz.

500 *g* ausgekochtes Harz wurden mit 2 *kg* Kali in einer eisernen Schale durch circa eine Stunde geschmolzen. Anfangs schmilzt das Harz als zäher Klumpen auf dem geschmolzenen Ätzkalium, nach etwa zehn Minuten mischte es sich mit demselben. Die Masse wird dann homogen, beginnt sehr stark zu schäumen, auch ist eine lebhafte Gasentwicklung bemerkbar.

Das Schmelzen wurde unterbrochen, als die Masse einzusinken begann. Dieselbe wurde in Wasser gelöst und mit einem Überschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es schied sich eine ziemlich bedeutende Menge einer schwarzen Masse aus von welcher die Flüssigkeit abfiltrirt wurde. Die abgesättigte, von Harz und ausgeschiedenem schwefelsauren Kalium befreite Flüssigkeit wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren desselben hinterblieb im Kolben eine dicke bräunliche Masse, welche in Wasser gelöst wurde. Nach ein paar Stunden erstarrte die wässerige Lösung zu einer krystallinischen Masse, welche stark nach Essigsäure roch. Dieselbe wurde nun in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Es wurde abfiltrirt, das Filtrat dreimal mit Äther ausgeschüttelt, um die etwa vorhandenen phenolartigen Körper zu entfernen. Nach dem Verjagen des Äthers blieb im Destillationskolben eine syrupartige Masse, welche nach längerer Zeit krystallinisch erstarrte. Die Eigenschaften des Körpers wiesen auf Brenzcatechin, so entstand mit Eisenchlorid ein grünlich-schwarzer flockiger Niederschlag. Das Brenzcatechin wurde nicht weiter gereinigt, da es ja höchst wahrscheinlich aus der bei der Kalischmelze gebildeten Protocatechusäure entstanden war und daher kein weiteres Interesse bot.

Die vom Brenzcatechin befreite Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat mehreremale mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb im Kolben eine hellbraune krystallinische Masse, welche beim öfteren Umkrystallisiren aus Wasser

schöne glänzende Nadeln gab, die bei 194° schmolzen. Eisenchlorid färbt die Lösung des Körpers grün.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

0·4711 *g* Substanz gaben 0·9458 *g* Kohlensäure und 0·1655 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_6O_4$
C	54·74	54·54
H	3·90	3·89.

Die lufttrockene Verbindung enthält ein Molekül Krystallwasser, wie folgende Bestimmung zeigt:

0·5267 *g* Substanz verloren bei 120° getrocknet 0·0556 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_6O_4+H_2O$
Wasser	10·55	10·46.

Die bei der Kalischmelze erhaltene Substanz ist also Protocatechusäure. Aus 500 *g* wurden etwa 20 *g* Säure erhalten.

Die Protocatechusäure entsteht wohl in der Kalischmelze aus der Ferulasäure, eine Thatsache, die bereits von Hlasiwetz und Barth [1] angegeben wurde und durch folgende Gleichung zum Ausdrucke kommt:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Ferulasäure}}+O_4 = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}} + CO_2$$

Das Überwallungsharz der Fichte.

Die naturhistorische Charakterisirung des Harzes von Herrn Dr. J. Krasser wurde im Eingange der Arbeit gegeben.

Herrn L. Ehmann, der die Güte hatte, mir das Harz in Velden zu beschaffen, sage ich meinen besten Dank.

[1] Annalen der Chem. und Pharm., 138, 68.

Der Schmelzpunkt des Harzes ist bei circa 100°. Die Säure-, Jod- und Methylzahlen wurden wie beim Überwallungsharz der Schwarzföhre ermittelt und haben nachfolgende Werthe ergeben:

Säurezahl	Jodzahl	Methylzahl
127·7	61·2	34·9
125	—	33

Das Harz wurde ganz analog der Methode, wie bei dem Überwallungsharz der Föhre beschrieben wurde, aufgearbeitet. Man erhält so beim Abdestilliren des Äthers einen sehr schönen, weissen, krystallinischen Rückstand, der zuerst aus Alkohol umkrystallisirt, später durch Kochen mit Chloroform von anderen Verunreinigungen befreit wurde. Die Substanz wurde schliesslich in heissem Wasser gelöst, aus dem sie in schönen weissen Nadeln krystallisirte.

Die zuerst anschiessenden Krystalle sind sichelartig gekrümmt und garbenartig verwachsen. Kaltes Wasser löst sehr wenig, in Alkohol, Äther und heissem Wasser ist die Verbindung leicht löslich.

Der Schmelzpunkt wurde bei 204° gefunden. Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung eine dunkelbraune Färbung. Die Substanz reagirt stark sauer, reducirt nicht Silbernitratlösung.

Die bei 120° getrocknete Substanz der Elementenanalyse unterzogen, lieferte nachstehende Resultate:

I. 0·2621 *g* Substanz gaben 0·6304 *g* Kohlensäure und 0·114 *g* Wasser.

II. 0·3002 *g* Substanz gaben 0·722 *g* Kohlensäure und 0·127 *g* Wasser.

III. 0·284 *g* Substanz gaben 0·6842 *g* Kohlensäure und 0·1236 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_9H_8O_3$
C	65·58	65·60	65·70	65·85
H	4·83	4·69	4·83	4·87.

Die Säure hat alle Eigenschaften der schon von Rochleder[1] durch Behandlung von Aloë mit verdünnter Natronlauge hergestellten Paracumarsäure

$$C_6H_4 \begin{cases} CH = CH—COOH & (1) \\ OH & (4) \end{cases}$$

Hlasiwetz[2] hat dann gezeigt, dass sich dieselbe auch beim Behandeln von Aloë mit verdünnter Schwefelsäure bildet. Später wurde diese Säure von Tiemann und Herzfeld[3] aus Paraoxybenzaldehyd, dann von Jobst und Hesse[4] aus der Cotorinde dargestellt. Gabriel[5] gewann die Verbindung aus Paraamidozimmtsäure durch Diazotirung und Will[6] stellte sie aus dem Naringenin dar und nannte sie Naringeninsäure.

Die von mir dargestellte Säure krystallisirt aus kaltem Wasser mit einem Molekül Wasser, aus heissem fast wasserfrei. Erstere Thatsache wurde zuerst von Rochleder constatirt. Auch Will findet, dass die Naringeninsäure, welche identisch mit der Paracumarsäure ist, aus kalter wässeriger Lösung mit einem Molekül Wasser krystallisirt.

Die Wasserbestimmung, welche mit der aus heissem Wasser erhaltenen Paracumarsäure vorgenommen wurde, gab nachstehendes Resultat:

0·2642 *g* Substanz gaben 0·0028 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

Wasser ....1·05%.

Die Wasserbestimmung der aus kaltem Wasser erhaltenen Säure ergab:

I. 0·291 *g* Substanz gaben 0·0289 *g* Wasser.
II. 0·397 *g* Substanz gaben 0·0382 *g* Wasser.
III. 0·3334 *g* Substanz gaben 0·033 *g* Wasser.

---

[1] Annalen der Chem. und Pharm., 136, 35.
[2] Ebenda, 136, 131.
[3] Berliner Berichte, 10, 65.
[4] Ebenda, 10, 249.
[5] Ebenda, 15, 2301.
[6] Ebenda, 20, 299.

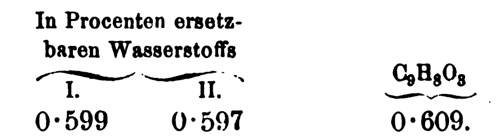
In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_9H_8O_3+H_2O$
Wasser......	9·93	9·62	9·89	9·89.

Nach der Methode von Fuchs wurde auch hier die Basicität der Säure bestimmt und nachstehendes Resultat erhalten:

I. 0·0444 *g* der bei 120° getrockneten Substanz gaben bei einem Druck $B = 746$ *mm* und einer Temperatur $T = 21·5°$ an Schwefelwasserstoff 6·7 cm^3.

II. 0·0466 *g* Substanz gaben bei einem Druck $B = 749$ *mm* und einer Temperatur $T = 22°$ an Schwefelwasserstoff 7 cm^3.



In Procenten ersetzbaren Wasserstoffs I.	II.	$C_9H_8O_3$
0·599	0·597	0·609.

Die Ausbeute an Paracumarsäure betrug circa 2% des angewandten Harzes.

Die von mir erhaltene Paracumarsäure zeigte sich im Vergleiche zu der von Hlasiwetz dargestellten, in der Sammlung des Laboratoriums vorhandenen, als vollständig identisch.

Zur weiteren Identificirung wurde noch das Hydroproduct der Paracumarsäure dargestellt.

Einwirkung von Natriumamalgam.

5 *g* in Wasser suspendirter Säure wurden mit der angemessenen Menge von Natriumamalgam durch ³/₄ Stunden gekocht. Die mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirte Flüssigkeit wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers, Auflösen des syrupartigen Rückstandes in Wasser, krystallisirte das Hydroproduct sehr bald in schönen, ziemlich grossen Krystallen. Das Hydroproduct löst sich sehr leicht in Wasser und Äther und schmilzt bei 128°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung gab nachstehendes Resultat:

0·2622 *g* Substanz gaben 0·6245 *g* Kohlensäure und 0·1405 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_9H_{10}O_3$
C	64·95	65·06
H	5·95	6·02.

Die Säure hat alle Eigenschaften der zuerst von Hlasiwetz[1] dargestellten Hydroparacumarsäure. Glaser und Buchanan[2] erhielten sie später aus der Paranitrozimmtsäure. Baumann[3] fand sie im menschlichen Harn. Die Hydronaringeninsäure von Will[4] ist wohl identisch mit der Hydroparacumarsäure.

Darstellung des Vanillins.

Auch dieses Harz gibt eine ziemlich starke Phloroglucinreaction. Das Vanillin wurde aus den alkoholischen Mutterlaugen, von der Darstellung der Paracumarsäure herrührend, ganz analog, wie schon früher beschrieben, isolirt. Die Menge desselben war gering.

Die Säure- und Methylzahl des ausgekochten Harzes wurden bestimmt und Nachstehendes gefunden:

Säurezahl	Methylzahl
99	34·8.

Ferulasäure in diesem Harze nachzuweisen, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, ebensowenig Abietinsäure. Ich erhielt wohl aus den alkoholischen Mutterlaugen, von der Darstellung der Paracumarsäure herrührend, einen krystallisirten Körper, der einige Eigenschaften der Ferulasäure zeigte, allein die Menge desselben war so gering, dass an eine nähere Untersuchung nicht gedacht werden konnte.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf das ausgekochte Harz.

160 *g* des Harzes wurden mit der zehnfachen Menge von Kali durch $^3/_4$ Stunden in einer eisernen Pfanne geschmolzen.

[1] Annalen der Chem. und Pharm., 142, 358.
[2] Zeitschrift für Chemie, 12, 193.
[3] Berliner Berichte, 13, 1881.
[4] Ebenda, 20, 299.

Es ist nothwendig, einen bedeutenden Überschuss an Kali zu nehmen, da mit einer geringen Menge die ganze Masse fest wird. Es dauert sehr lange, bis sich das geschmolzene Harz und Kali mischen. Als die Masse ruhig floss und eine dunkelbraune Färbung hatte, wurde mit dem Schmelzen aufgehört. Dieselbe wurde in Wasser gelöst und ganz analog, wie dies schon bei dem ersten Harze beschrieben wurde, aufgearbeitet.

Von phenolartigen Körpern war wieder Brenzcatechin zu finden. Beim Ausschütteln der von dem genannten Körper befreiten Flüssigkeit wurde ein Gemenge von zwei Säuren erhalten. Die wässerige Lösung derselben gab mit Eisenchlorid eine intensive grüne Färbung, mit Bromwasser eine reichliche gelbe Fällung. Es war also anzunehmen, dass ein Gemisch von Protocatechusäure und Paraoxybenzoësäure vorliege.

Hlasiwetz und Barth[1] fanden ebenfalls beim Schmelzen von Benzoëharz mit Kali ein Gemenge oben genannter Säuren, die sie aber durch Krystallisation nicht trennen konnten. Das Gemenge, das mir vorlag, konnte ganz gut durch Krystallisation getrennt werden.

Ich erhielt auf diese Art kleine Prismen, die sich leicht in heissem Wasser lösten und einen Schmelzpunkt von 210° besassen:

Die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·3906 *g* Substanz gaben 0·8627 *g* Kohlensäure und 0·1514 *g* Wasser.

II. 0·409 *g* Substanz gaben 0·9118 *g* Kohlensäure und 0·1594 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_7H_6O_3$
C	60·21	60·80	60·86
H	4·30	4·32	4·34.

Die Substanz enthält ein Molekül Wasser, wie nachstehende Bestimmungen ergeben:

---

[1] Annalen der Chem. und Pharm., 134, 278.

I. 0·4416 *g* Substanz gaben 0·0510 *g* Wasser.
II. 0·4633 *g* Substanz gaben 0·0543 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_7H_6O_3+H_2O$
Wasser	11·54	11·72	11·53.

Ein Theil des Gemenges der beiden Säuren wurde in Wasser gelöst, mit Bromwasser versetzt, wodurch ein sehr reichlicher gelber Niederschlag erhalten wurde, der abgesaugt und mit verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhielt so eine weisse verfilzte Masse, welche bei 91° schmolz und alle Eigenschaften des Tribromphenols $C_6H_3Br_3O$ besass.

Die Brombestimmung der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0·3342 *g* Substanz gaben 0·5677 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

		$C_6H_3Br_3O$
Br.........	72·29	72·50.

Es dürfte also wohl kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass eine der bei der Kalischmelze erhaltenen Säuren Paraoxybenzoësäure ist, zumal sie auch noch das von Hlasiwetz und Barth[1] angegebene charakteristische Bleisalz gibt.

Das Filtrat von dem flockigen Bromproduct wurde mit Natriumamalgam entbromt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Man erhielt auf diese Weise eine Substanz, welche die Eigenschaften der Protocatechusäure besass.

Aus 160 *g* Harz wurden etwa 10 *g* des Gemenges von Protocatechusäure und Paraoxybenzoësäure erhalten.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, den Herren Professoren R. Benedikt und J. Wiesner für die freundliche Unterstützung, die sie mir bei Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liessen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

---

[1] Annalen der Chem. und Pharm., 134, 273.

Quantitative Bestimmung des Carbonylsauerstoffes der Aldehyde und Ketone

von

Dr. H. Strache.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Untersuchungen E. Fischer's[1] haben uns ein werthvolles Mittel an die Hand gegeben, die Aldehyde und Ketone durch die Bildung ihrer Phenylhydrazone qualitativ nachzuweisen. Substanzen, deren Phenylhydrazinverbindungen fest sind, können durch directe Wägung der letzteren mit einiger Annäherung auch quantitativ bestimmt werden. Die Aldehyde und Ketone der Fettreihe liefern jedoch zumeist ölige Hydrazone, und ist das Trockuen und Wägen derselben wohl mit einigen Schwierigkeiten verbunden.

Zufolge einer Anregung des Herrn Prof. Benedikt habe ich es daher unternommen, eine Methode ausfindig zu machen, welche ermöglicht, die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Aldehyde und Ketone quantitativ zu verfolgen, auch wenn die gebildeten Hydrazone sich überhaupt nicht oder nicht in wägbarer Form abscheiden. Es sollte dies anfänglich durch acidimetrische Bestimmung der bei der Einwirkung eines Ketones auf ein Gemisch von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron jedenfalls frei werdenden Essigsäure geschehen. Leider konnte kein Indicator gefunden werden, der in diesem Gemische

[1] Berl. Ber., XVII, 572.

den Übergang genügend scharf anzeigt.[1] Ebenso blieben andere Versuche zur Bestimmung der frei gewordenen Essigsäure[2] erfolglos.

Freies Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung lässt sich unter Anwendung von Methylorange als Indicator mit Salzsäure titriren, doch ist der Übergang bei Gegenwart anderer Substanzen kein scharfer. Immerhin konnte hiemit nachgewiesen werden, dass freies Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auch bei Anwendung eines grossen Überschusses nicht quantitativ auf Aceton und auf Traubenzucker reagirt. Die Menge des zur Bildung des Hydrazones verbrauchten Phenylhydrazins ist von der Dauer des Erhitzens und von der Temperatur abhängig; sie betrug:

Für Aceton:

Art des Erwärmens	Dauer des Erwärmens	Percente des nach der Theorie berechneten Phenylhydrazinverbrauches
Bei gewöhnlicher Temperatur...	—	47—51
Wasserbad....................	10 Minuten	65—67
Wasserbad....................	4 Stunden	77
Im Druckfläschchen bei 100 bis 120°	1 Stunde	69—88

Für Glucose:

Art des Erwärmens	Dauer des Erwärmens	Percente des nach der Theorie berechneten Phenylhydrazinverbrauches
Bei gewöhnlicher Temperatur...	—	0
Kochen unter Rückfluss........	2 Stunden	64·5
Druckfläschchen bei 120°	$2^1/_2$ Stunden	85

[1] Es wurden versucht: Lackmus, Phenolphtaleïn, Methylorange, Fluoresceïn, Galleïn, Kongoroth, Lackmoid, Hämatoxylin.

[2] Lösen von $CaCO_3$ in dem Reactionsgemische und Zurückwägen des Ungelösten; Zusatz von titrirtem Ammoniak und Abdestilliren des Überschusses; Zusatz einer bestimmten Menge freien Phenylhydrazins, Ausschütteln des Überschusses mit Äther, der ätherischen Lösung mit titrirter Schwefelsäure und Zurücktitriren des Überschusses der letzteren.

Da die Titration mit Salzsäure bei Gegenwart von Essigsäure oder essigsaurem Natron nicht durchführbar ist und doch die Anwesenheit eines dieser Körper wesentlich zur Vervollständigung der Reaction nothwendig zu sein scheint, so war ich gezwungen, eine andere Art der Bestimmung des überschüssig zugesetzten Phenylhydrazins zu suchen.

E. v. Meyer[1] verwendet eine jodometrische Methode, die, wie ich mich überzeugt habe, für freies oder salzsaures Phenylhydrazin sehr gute Resultate liefert, jedoch für ein Gemisch von salzsaurem Salz mit essigsaurem Natron zu niedrige Zahlen (66·1—67·6% statt 72·8%) gibt.

Dagegen ist das Verhalten des Phenylhydrazins und seiner Salze gegen Fehling'sche Lösung gut zur quantitativen Bestimmung des ersteren neben den verschiedensten anderen Substanzen verwendbar.

1 Mol. $C_6H_5NH.NH_2$ reducirt nicht ganz 3 Mol. CuO (gefunden 211·0, 212·3, 208·7% des angewandten Phenylhydrazins an CuO, berechnet 219·4), und bei Anwendung eines Überschusses von Fehling'scher Lösung entweicht sämmtlicher Stickstoff gasförmig und kann aufgefangen und gemessen werden. Wendet man siedend heisse Fehling'sche Lösung an, so erfolgt die Gasentwicklung rasch und glatt.

Quantitative Bestimmung des Phenylhydrazins.

Ich verwende zur Zersetzung den beigezeichneten Apparat, bestehend aus einem 100 cm^3 fassenden, in 0·2 cm^3 getheilten Messrohr mit angeschmolzenem Glashahn und Trichter und einer 150—200 cm^3 fassenden kugelförmigen Erweiterung am unteren Ende. Der Apparat wird am bequemsten durch Aufsaugen mittelst der Pumpe mit Quecksilber bis zum Hahn gefüllt, die Phenylhydrazin enthaltende, heisse oder kalte Lösung in den Kugeltrichter gebracht, durch Öffnen des Hahnes eingelassen und mit heissem Wasser nachgespült.

Die Fehling'sche Lösung wird durch Mischen von 50 cm^3 einer Kupfervitriollösung (70 *g* $CuSO_4 + 5\,H_2O$ im Liter) mit 50 cm^3 einer alkalischen Seignettesalzlösung (350 *g* Seignette-

[1] Journ. f. prakt. Ch., 36 (N. F.), 115.

salz und 260 *g* KOH im Liter) hergestellt, zum Sieden erhitzt und auf ähnliche Weise eingeführt. Es beginnt sogleich eine lebhafte Gasentwicklung unter Ausscheidung von Kupferoxydul. Die gesammte wässerige Flüssigkeit muss in der unteren Kugel Platz finden und muss nach Beendigung der Reaction im durchfallenden Lichte deutlich blau gefärbt erscheinen; ist sie farblos oder grünlich, so ist eine neue Quantität Fehling'scher Lösung zuzusetzen. Man verdrängt dann zur bequemeren Handhabung des Apparates das in der Kugel befindliche Quecksilber durch Zufliessenlassen von kaltem Wasser, bringt den Apparat in Wasser, worauf die specifisch schwerere Fehling'sche Lösung ausfliesst und Wasser dafür eintritt, und liest nach zwei Stunden ab.

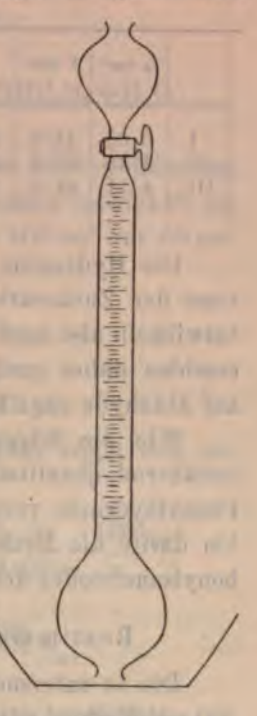


Fig. 1.

Reines salzsaures Phenylhydrazin[1] lieferte die nachstehenden Resultate:

s g Substanz ergaben *V cm*³ Stickstoff bei $t°$ und B_0 *mm* Barometerstand; $N =$ Gewicht des entwickelten Stickstoffes.

	s g	*V cm*³	*t°*	B_0 *mm*	*N g*	gefunden % N			berechnet
							Mittel	nach Kjeldahl	nach der Formel $C_6H_5NH.NH_2.HCl$
I.	0·1107	18·6	12·5	742·0	0·0215	19·41			
II.	0·0887	14·9	18·0	742·0	0·0168	18·95			
III.	0·2914	48·8	20·5	743·4	0·0546	18·71			
IV.	0·5508	95·2	15·5	743·4	0·1087	19·75			
V.	0·3987	67·1	18·8	747·0	0·0758	19·03	19·33	19·37	19·43
VI.	0·4564	78·4	18·8	748·0	0·0886	19·5			
VII.[2]	1·1724	103·0[2]	19·3	752·4	0·1170	19·95			

[1] Eine Chlorbestimmung gab 24·39% Cl. (ber. 24·53).

[2] Das salzsaure Phenylhydrazin wurde bei der Bestimmung VII mit 1·5 *g* essigsaurem Natron circa 1 Stunde am Wasserbade erwärmt, auf 100 *cm*³ verdünnt und 50 *cm*³ davon im Apparat zersetzt.

Die Untersuchung einer Lösung von freiem Phenylhydrazin in Alkohol ergab (s = angewendetes Volum der Lösung):

	s cm^3	V cm^3	$t°$	B_0 mm	N g	gefunden % Phenylhydrazin	
I.	3·00	44·8	15·7	741·2	0·0509	6·53	nach der Methode
II.	4·45	67·2	18·5	742·5	0·0756	6·54	von E. v. Meyer
III.	4·11	61·0	18·5	745·4	0·0688	6·44	6·46, 6·42, 6·44

Die Hydrazone der Aldehyde und Ketone, sowie die Osazone der Zuckerarten reduciren Fehling'sche Lösung nicht, entwickeln also auch keinen Stickstoff; die vorstehende Methode erschien daher geeignet, die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Aldehyde oder Ketone zu studiren.

Wie die folgende Untersuchung zeigt, verläuft dieselbe annähernd quantitativ, in mehreren Fällen wurde etwas mehr Phenylhydrazin verbraucht, als der Theorie entspricht. Immerhin dürfte die Methode zur quantitativen Bestimmung des Carbonylsauerstoffes der Aldehyde und Ketone verwendbar sein.

Bestimmung des Carbonylsauerstoffes.

Die zu untersuchende Substanz (0·1—0·5 g) wird in einem 100 cm^3-Kolben mit einer genau gewogenen Menge von reinem salzsauren Phenylhydrazin in nicht zu grossem Überschuss und dem 1·5fachen Gewichte krystallisirten essigsauren Natrons versetzt, bis nahezu 100 cm^3 mit Wasser aufgefüllt und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke, hebt 50 cm^3 der Flüssigkeit heraus und bringt dieselben im oben beschriebenen Apparat mit heisser Fehling'scher Lösung zusammen.

Die Menge des Hydrazinsalzes ist womöglich so zu bemessen, dass thunlichst wenig Stickstoff entwickelt wird, da im gegentheiligen Falle der Fehler bei der Reduction des Gasvolumens zu gross werden kann.

Aus dem auf 0° und 760 mm reducirten Volumen V_0 berechnet sich der Gehalt an Carbonylsauerstoff wie folgt:

1 g reines, salzsaures Phenylhydrazin entwickelt 154·63 cm^3 Stickstoff (0°, 760 mm). Daher wäre g.154·63 das aus dem an-

gewandten Gewichte g des Hydrazinsalzes resultirende Volum Stickstoff. Ein Atom Carbonylsauerstoff verbraucht zur Bildung eines Hydrazones ein Molekül Phenylhydrazin:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle CO + H_2N.NHC_6H_5 = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle C:N.NHC_6H_5 + H_2O,$$

für je 1 Atom (15·96 Gewichtstheile) desselben werden daher um 2 Atome (28·02 Gewichtstheile) Stickstoff weniger entwickelt, als bei Abwesenheit des Ketones. Da aber von 100 cm^3 nur 50 cm^3 verwendet wurden, so ist

$$g.154 \cdot 63 - 2V_0$$

das vom Keton zurückgehaltene Volum und

$$(g.154 \cdot 63 - 2V_0).0 \cdot 0012562\, g$$

das zurückgehaltene Gewicht Stickstoff. Daraus ergibt sich der procentische Gehalt an Carbonylsauerstoff:

$$O = (g.154 \cdot 63 - 2V_0).0 \cdot 0012562 \cdot \frac{15 \cdot 96}{28 \cdot 02} \cdot \frac{100}{s}\,\%$$

oder

$$O = (g.154 \cdot 63 - 2V_0)\frac{0 \cdot 07178}{s}\,\%,$$

wenn s das Gewicht der angewandten Substanz bezeichnet.

In der nachstehenden Tabelle sind die bisher erhaltenen Resultate zusammengefasst.

Substanz	Formel	$s\,g$	$g\,g$	$V cm^3$	$t°$	$B_0 mm$	$g.154 \cdot 63 - 2V_0$	% O	
								gef.	ber.
[Phthalaldehyd-]säure[1]	$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ CHO \end{cases} + H_2O$[2]	0·2687	0·4309	18·5	19·7	747·5	33·2	8·87	9·52
Opiansäure[1]	$C_6H_2 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ COOH \\ CHO \end{cases}$	0·5028	0·7808	36·3	23·8	746·1	56·9	8·12	7·61

[1] Herr Prof. Goldschmiedt hatte die Freundlichkeit, mir Proben dieser Substanzen zu überlassen.

[2] Die Säurezahl (gef. 325) bestätigte die Anwesenheit eines Moleküls Krystallwasser (ber. für $C_8H_6O_3$ 373, für $C_8H_6O_3+H_2O$ 333).

Substanz	Formel	s g	g g	$V cm^3$	t°	$B_0 mm$	$g.154 \cdot 63 - 2 V_0$	% 0	
								gef.	b
Glyocal-schwefligsaures Natron[1]	CHO ∣ 2 $NaHSO_3$ CHO	0·4051	1·0823	55·8	19·0	747·5	66·0	11·85	12·
Aceton[3] Sd. 56—58° bei 740 *mm*	$(CH_3)_2CO$	0·3442	1·2196	35·0	22·0	744·4	126·8	26·44	27·
Acetophenon Sd. 198—204°	$CH_3 . CO . C_6H_5$	0·2847 0·4007 0·3972	0·8446 1·0044 1 0434	39·5 42·7 45·7	17·4 19·2 19·4	748·0 744·2 744·2	58·8 78·9 79·5	14·82 14·13 14·62	13·
Papaveraldin[1, 4]	$C_6H_3(OHC_3)_2$ ∣ CO ∣ $C_9H_4N(OCH_3)_2$	0·3802	0·4313	9·1	20·5	744·4	26·2[4]	4·95	4·
Acetessigester Sd. 175—181°	CH_3 ∣ CO ∣ $CH_2 . COOC_2H_5$	0·4031 0·3862	0.5971 0·6827	6·3 16·2	23·4 23·8	746·2 744·4	81·1 77·2	14·43 14·35	12·
Dioxyweinsäure	CO . COOH ∣ $+ 2 H_2O$ CO . COOH	0·2841	0·8254	27·7	19·8	747·3	78·0	19·71	17·

Quantitative Bestimmung des Acetons.

Das Verfahren eignet sich zur quantitativen Bestimmung des Acetons. Man verwendet eine solche Menge der zu unter-

[1] Herr Prof. Goldschmiedt hatte die Freundlichkeit, mir Proben dieser Substanzen zu überlassen.

[3] Das Aceton wurde in einem dünnwandigen Glasktigelchen gewogen nnd in einer Porzellanschale unter der wässerigen Lösung des Hydrazinsalzes und des essigsauren Natrons mittelst eines Pistilles zerdrückt, im 100 cm^3-Kolben erwärmt und dann wie oben weiter behandelt. Die Differenz von 1·15% ist erklärlich, da auch bei dieser Einführung des reinen Acetons ein kleiner Verlust durch Verdunsten (erkennbar durch den Geruch) unvermeidlich ist. Wie weiter unten gezeigt werden soll, wurden mit wässerigen Lösungen von Aceton gute Resultate erhalten.

[4] Das Papaveraldin (wasserunlöslich) wurde in starker Essigsäure gelöst, auf 250 cm^3 verdünnt, davon 50 cm^3 genommen. Daher ist hier die in Reaction getretene Stickstoffmenge: $g . 154 \cdot 63 - 5 V_0$.

suchenden Lösung, dass womöglich 0·1—0·5 *g* Aceton vorhanden sind, aber nicht mehr als 100 cm^3. Im Übrigen verfährt man wie bei der Bestimmung des Carbonylsauerstoffes. Der Gehalt an Aceton (A) in Grammen ausgedrückt ergibt sich dann aus der Formel:

$$A = (g.154\cdot63-2V_0).0\cdot0012562\frac{57\cdot87}{28\cdot02}g,$$

worin 57·87 das Moleculargewicht des Acetons ausdrückt, oder

$$A = (g.154\cdot63-2V_0).0\cdot002595\,g.$$

Die Methode ist noch bei sehr grosser Verdünnung brauchbar, und Spuren von Aceton können sicher neben anderen Substanzen (Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure etc.) nachgewiesen werden. Die Resultate der Analysen mehrerer Lösungen von 3·14—0·00314% Acetongehalt sind:

(*s* = angewendetes Volum der Lösung, die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie auf Seite 4.)

$s\ cm^3$	$g\ g$	$V\ cm^3$	t°	$B_0\ mm$	$g.154\cdot63-2V_0$	% Aceton gefunden	
10	1·1424	28·0	17·9	751·3	125·7	3·26	nach der Methode von Messinger:[1] 3·14
10	1·3886	53·0	18·9	753·4	118·7	3·08	
50	0·2032	8·7	19·3	753·3	15·6	0·0810	0·0628[2]
100	0·0220	1·2	17·5	752·4	1·2	0·0031	0·00314

Voraussichtlich ist diese Art der Acetonbestimmung überall anwendbar, wo keine anderen Ketone oder Aldehyde und keine oxydirend auf das Phenylhydrazin einwirkenden Substanzen vorhanden sind, und dürfte sich dieselbe namentlich bei der Analyse des Holzgeistes, des Harnes u. dergl. bewähren, denn die Messinger'sche Methode, welche auf der massanalytischen Bestimmung der zur Bildung von Jodoform nöthigen Jodmenge

[1] Berl. Ber., XXI, 3366.

[2] Enthielt ausserdem 2% Alkohol.

beruht, ist nur bei Abwesenheit solcher Substanzen, die i
alkalischer Lösung mit Jod reagiren, verwendbar, wesshalb i
vielen Fällen eine vorhergehende Isolirung des Acetons durc
Destillation nöthig ist.[1]

Andere Ketone und Aldehyde (Acetaldehyd, Chloral, Ameisen säure [?]) werden sich vermuthlich auf gleichem Wege quantitati bestimmen lassen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

[1] Einfluss des Äthylalkohols, siehe Chem. Ztg., 1891.

Über die Löslichkeit von Natriumcarbonat und -bicarbonat in Kochsalzlösungen

von

Karl Reich.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Gelegentlich meiner Diplomsprüfung an der k. k. technischen Hochschule wurde mir von Herrn Hofrath Bauer die Aufgabe gestellt, die Löslichkeit von kohlensaurem Natron in Kochsalzlösungen von verschiedener Concentration bei einer Temperatur von 15° C. zu bestimmen. In Hinblick auf die Wichtigkeit dieser Löslichkeitsverhältnisse für die Technik des Solvay-Sodaprocesses halte ich es nicht für überflüssig, die erhaltenen Resultate in Kürze anzuführen. Zur Ausführung jener Bestimmungen wurde Krystallsoda, $Na_2CO_3 + 10H_2O$, in mit gut eingeriebenen Glasstöpseln versehenen Flaschen von ungefähr 140 cm^3 Inhalt mit einer zur Lösung derselben nicht hinreichenden Menge der betreffenden Kochsalzlösungen innerhalb eines auf die Temperatur von genau 15° C. gebrachten grösseren Wasserquantums eine bis zwei Stunden lang geschüttelt. Zu diesem Zwecke bediente ich mich des durch die Zeichnung (Fig. 1, 2, 3) erläuterten Apparates. (Vergl. die Abhandlung von Dr. J. L. Andreae: „Die Löslichkeit fester Körper in Wasser bei verschiedenen Temperaturen“, Journ. f. pr. Ch., Bd. 137, S. 456.) Bei jedem Versuche wurden zwei Fläschchen in die beiden aus einem gemeinsamen Boden und je drei federnden Messingstreifen bestehenden Hülsen (Fig. 3) seitlich eingeschoben und hiedurch in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise in feste Verbindung mit einer Riemenscheibe gebracht,

welche um das freie Ende einer an einem Stativ befestigten Axe leicht drehbar war. Die eben geschilderte Vorrichtung war in ein cylindrisches Gefäss eingestellt, welches etwa 55 *l* Wasser enthielt und in einer Holzkiste stand; der Raum zwischen Kiste und Wasserbehälter war mit Sägespänen ausgefüllt. Die Riemenscheibe wurde durch einen kleinen Wassermotor (Fig. 1) in so langsame Rotation versetzt (eine Umdrehung pro Secunde), dass eine störende Wirkung der Centrifugalkraft noch nicht zu bemerken war.

Die Löslichkeit der Soda wurde in reinem Wasser, in acht Kochsalzlösungen, welche auf 100 Gewichtstheile Wasser nahezu je 4, 8, ..., 32 Theile Chlornatrium enthielten und in einer bei 15° C. fast gesättigten Kochsalzlösung ermittelt. Überdies wurde die Löslichkeit von Krystallsoda und Kochsalz in Wasser bestimmt, wenn beide Salze gleichzeitig im Überschusse genommen werden.

Bei der Herstellung der Lösungen wurde der folgende Vorgang eingehalten. Zwei Flaschen wurden mit feingepulverter krystallisirter Soda im Überschusse und je einer der vorräthig gehaltenen Kochsalzlösungen bis an den Hals gefüllt, mit ein wenig eingefetteten Glasstöpseln verschlossen, ausserdem mit Blase verbunden, in der Hand durchgeschüttelt, bis zum anderen Tage stehen gelassen und dann in dem durch Vermischen von kaltem mit warmem Wasser auf eine Temperatur von genau 15° C. gebrachten Wasserbade der Rotation unterworfen. Die Temperatur des Bades hielt sich bei der zwischen 15° und 20° gelegenen Zimmertemperatur durch mehrere Stunden völlig constant; Schwankungen, welche auch nur 0·05° betragen hätten, wurden nicht beobachtet. Die Controlversuche wurden allemal zu verschiedenen Zeiten angestellt, die Rotationsdauer hiebei von 1 bis 2 Stunden variirt und stets gut übereinstimmende Resultate erhalten.

Nach genügend langer Rotation wurde der Motor für einen Augenblick abgestellt, eine der beiden Flaschen aus der Hülse gehoben, auf ein unter dem Wasserniveau angebrachtes Eisenblech gestellt, so dass nur der Flaschenhals aus dem Bade hervorragte, und die andere Flasche alsbald wieder in Rotation versetzt. Nachdem sich der ungelöst gebliebene Theil des Inhaltes der ersteren Flasche einigermassen abgesetzt, wurde letztere aus

dem Bade genommen, in ein Tuch gehüllt, mit thunlichster Sorgfalt und Raschheit gereinigt, geöffnet, ein Theil des Inhalts durch ein gewaschenes, trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben filtrirt und in den dem Filtrate sofort entnommenen Proben das Chlornatrium mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung nach Volhard und das kohlensaure Natron mit $^1/_2$-Normalsalzsäure bestimmt. In gleicher Weise wurde der Inhalt der zweiten Flasche geprüft.

Tabelle 1.

100 Gewichtstheile Wasser lösen x Theile NaCl und bei Gegenwart von überschüssigem $Na_2CO_3+10H_2O$ y Theile dieses Salzes bei 15° C.

Nr.	x (NaCl)	y ($Na_2CO_3+10H_2O$) beobachtet	y ($Na_2CO_3+10H_2O$) berechnet	Differenz
1	0·00	61·42	61·41	+0·01
2	4·03	53·86	53·88	−0·02
3	8·02	48·00	48·05	−0·05
4	12·02	43·78	43·77	+0·01
5	16·05	40·96	40·91	+0·05
6	19·82	39·46	39·45	+0·01
7	23·70	39·06	39·06	0·00
8	27·93	39·73	39·81	−0·08
9	31·65	41·44	41·37	+0·07
10	35·46	43·77	43·78	−0·01
11	37·19	45·22	45·10	+0·12
11	37·27	45·32	45·16	+0·16

Die dritte Colonne der voranstehenden Tabelle gibt die Resultate der Beobachtung an. Abstrahirt man von den beiden Versuchen Nr. 11, so findet man mit Hilfe der Methode der

kleinsten Quadrate für die parabolische Curve dritter Ordnung, welche die entsprechende Löslichkeitscurve unbekannter Natur am wahrscheinlichsten zu ersetzen vermag, die folgende Gleichung:

$$y = 61 \cdot 406 - 2 \cdot 091077\, x + 0 \cdot 055493\, x^2 - 0 \cdot 000297357\, x^3. \quad (1)$$

Die vierte Colonne der Tabelle gibt die auf Grund dieser Gleichung berechneten Werthe von y, die fünfte die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von y an. Fig. 4 ist die geometrische Darstellung der in Rede stehenden Löslichkeitscurve.

Bei den zwei Versuchen Nr. 11, deren Resultate zur Aufstellung der Gleichung (1) nicht verwendet sind, wurden Kochsalz und krystallisirte Soda, beide im Überschuss, mit einer zur Lösung jedes einzelnen der Bestandtheile unzureichenden Menge Wasser behandelt. Man sieht, dass dann die Löslichkeit des Kochsalzes wie auch die des kohlensauren Natrons noch ein wenig zunimmt, dass also die Curve (Fig. 4) auch noch jenseits des Punktes 10 eine kurze Fortsetzung hat. Dass die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von y in diesem Falle etwas grösser ist als die voranstehenden Differenzen, hat seinen Grund hauptsächlich in dem Umstande, dass die Versuche Nr. 11 ausserhalb des Gebietes liegen, für welches die Gleichung (1) aus beobachteten Grössen ermittelt wurde.

Aus der dritten oder vierten Colonne der Tabelle 1 entnimmt man die interessante Thatsache, dass die Löslichkeit der Soda in Kochsalzlösungen mit wachsendem Chlornatriumgehalte der letzteren anfangs sinkt, später aber wieder zunimmt, und dass es demnach eine Kochsalzlösung von bestimmtem Gehalte ξ an Chlornatrium geben müsse, für welche die Löslichkeit η der Krystallsoda ein Minimum wird. Der Werth ξ ergibt sich bekanntlich aus der Gleichung $\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=\xi} = 0$, woraus

$$\xi = 23 \cdot 15, \quad \eta = 39 \cdot 05$$

folgt. Da für alle x, welche nahe an ξ liegen, Werthe von y sich ergeben, welche unter einander und von η sehr wenig verschieden sind, so ist klar, dass jener Werth von ξ mit einiger Genauigkeit

nicht auf rein experimentellem, sondern nur auf dem hier eingeschlagenen Wege der Rechnung gefunden werden kann.

Aus praktischen Gründen mag es zweckmässig sein, die Angabe der Löslichkeit auf wasserfreies kohlensaures Natron zu beziehen, obgleich es in streng wissenschaftlichem Sinne unzulässig erscheint, von einer in Bezug auf das letztere Salz gesättigten Lösung zu sprechen, da diese bei ihrer Bildung nicht mit einem Überschusse wasserfreien, sondern wasserhältigen kohlensauren Natrons in Berührung ist. Wollte man unter diesem Vorbehalte eine Gleichung der Löslichkeitscurve aufstellen, welche die Menge y_1 wasserfreien Natriumcarbonats bestimmen lehrt, die 100 Theile einer x_1-procentigen Kochsalzlösung bei 15° C. aufzulösen vermögen, so hätte man aus Gleichung (1) und den zwei folgenden:

$$x_1 = \frac{100x}{100+x+\frac{180}{286}y}, \quad y_1 = \frac{\frac{10600}{286}y}{100+x+\frac{180}{286}y}$$

x und y zu eliminiren. Der tiefste Punkt dieser Curve dritter Ordnung entspricht dem Werthe $\xi = 27 \cdot 90$ oder $\xi_1 = 18 \cdot 24$. Um jedoch die Gleichung der parabolischen Curve dritter Ordnung zu finden, welche den beobachteten Werthen x_1, y_1 am wahrscheinlichsten entspricht, hat man wiederum die Methode der kleinsten Quadrate in Anwendung zu bringen. Man erhält dann bei Benützung der Beobachtungsresultate der ersten 10 Versuche:

$$y_1 = 16 \cdot 4082 - 0 \cdot 70749\, x_1 + 0 \cdot 0166143\, x_1^2 + 0 \cdot 00010258\, x_1^3. \quad (2)$$

Fig. 5 stellt das Bild dieser Linie dar.

Die Zahlen der vierten Colonne der nachstehenden Tabelle 2 wurden mittelst Gleichung (2) auf drei Decimalen berechnet, da die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von y_1 so gering sind, dass sie bei einzelnen Versuchen in der zweiten Decimalstelle sich noch nicht geltend machen. Die der experimentellen Bestimmung ganz unzugängliche dritte Decimalstelle der Colonne 3 wurde bei Aufstellung der fünften Colonne der Null gleich gesetzt.

Tabelle 2.

100 Theile einer x_1-procentigen Kochsalzlösung lösen bei 15° C. y_1 Theile Na_2CO_3.

Nr.	x_1 (% NaCl)	y_1 (Na_2CO_3) beobachtet	y_1 (Na_2CO_3) berechnet	Differenz
1	0·00	16·42	16·40$_8$	+0·01$_2$
2	2·92	14·47	14·47$_6$	−0·00$_6$
3	5·80	12·87	12·83$_3$	−0·01$_3$
4	8·61	11·62	11·61$_4$	+0·00$_6$
5	11·31	10·70	10·68$_0$	+0·02$_0$
6	13·71	10·11	10·09$_6$	+0·01$_4$
7	15·98	9·76	9·76$_4$	−0·00$_4$
8	18·26	9·62	9·65$_3$	−0·03$_3$
9	20·06	9·73	9·73$_0$	0·00$_0$
10	21·75	9·95	9·93$_5$	+0·01$_5$
11	22·45	10·12	10·06$_0$	+0·06$_0$
11	22·48	10·13	10·06$_4$	+0·06$_6$

Wiederholte Controlbestimmungen der Versuche Nr. 8 und 9 ergaben, dass die in den dritten Colonnen aufgenommenen Werthe von y_1 bei Nr. 8 ein wenig zu klein, bei Nr. 9 etwas zu gross bestimmt worden waren, welcher Umstand in den entsprechend grösseren Differenzen der beobachteten und berechneten Werthe in den Tabellen 1 und 2 zum Ausdrucke kommt. Als Coordinaten des tiefsten Punktes der Curve (2) findet man:

$$\xi_1 = 18\cdot22, \quad \eta_1 = 9\cdot65.$$

In der folgenden Tabelle sind mit Zugrundelegung der Gleichung (2) die Löslichkeitsverhältnisse des wasserfreien kohlensauren Natrons in 0-, 1-, 2-, ...-%igen Kochsalzlösungen bei 15° C. angegeben.

Tabelle 3.

x_1 (% NaCl)	y_1 (Na_2CO_3)	x_1 (% NaCl)	y_1 (Na_2CO_3)
0	16·408	12	10·488
1	15·717	13	10·244
2	15·060	14	10·041
3	14·438	15	9·880
4	13·851	16	9·762
5	13·299	17	9·686
6	12·783	18	9·655
7	12·305	19	9·667
8	11·864	20	9·725
9	11·461	21	9·828
10	11·097	22	9·977
11	10·773		

Es war mir auch die Aufgabe gestellt worden zu bestimmen, wieviel Bicarbonat aus einzelnen der mit Soda gesättigten Kochsalzlösungen durch Einleiten von überschüssiger Kohlensäure bei einer Temperatur von 15° C. gefällt werde. Die Erledigung dieser Frage kommt darauf hinaus, die Löslichkeit des Bicarbonats in mit Kohlensäure gesättigten Kochsalzlösungen zu ermitteln. Demgemäss wurde in Chlornatriumlösungen von verschiedener Concentration nur so viel kohlensaures Natron gelöst, dass beim nachherigen Einleiten von Kohlensäure eine kleine Menge gebildeten Bicarbonats ausgefällt wurde. Das Einleiten von Kohlensäure wurde so lange fortgesetzt, bis Curcumapapier beim Eintauchen in die Lösung keine röthlichbraune Färbung mehr zeigte. Die so erhaltene Lösung sammt Niederschlag wurde in einer Flasche bei 15° C. der Rotation unterworfen, filtrirt und zwei Proben des Filtrats auf ihren Gehalt an Chlornatrium und Natriumbicarbonat in der früher angegebenen Weise geprüft. Die

durch die geringe Druckerhöhung, welche beim Schütteln der Lösungen in Folge des Freiwerdens eines kleinen Theiles der absorbirten Kohlensäure verursacht wurde, bedingte Änderung der Löslichkeitsverhältnisse wurde unberücksichtigt gelassen und überdies die zwar mangelhafte, aber die Zahlenergebnisse nur sehr wenig beeinflussende Annahme gemacht, dass 100 Theile der jeweiligen Lösung 0·2 Theile absorbirte Kohlensäure enthalten.

Die Rechnung war nun auf folgende Weise zu führen. Die Analyse der in Bezug auf $NaHCO_3$ bei 15° C. gesättigten Kochsalzlösung ergab a% NaCl und b% $NaHCO_3$. Nach der gemachten Annahme kommen also auf $99\cdot8-a-b$ Theile Wasser a Theile NaCl und b Theile $NaHCO_3$. Die diesem Versuche entsprechende mit Soda gesättigte Kochsalzlösung enthielte vor dem Einleiten von Kohlensäure auf $100-x_1$ Theile Wasser x_1 Theile NaCl und y_1 Theile Na_2CO_3; nach dem Einleiten von Kohlensäure kämen in Lösung sammt Niederschlag auf $100-x_1-$ $-\frac{9}{53}y_1$ Wasser x_1 NaCl und $\frac{84}{53}y_1$ $NaHCO_3$, welch' letzteres theils in Lösung, theils gefällt wäre. Soll nun diese Lösung jener des wirklich ausgeführten Versuches entsprechen, so muss in beiden das Verhältniss der Wasser- zur Kochsalzmenge dasselbe sein. Also ist:

$$\frac{100-x_1-\frac{9}{53}y_1}{x_1}=\frac{99\cdot8-a-b}{a}$$

oder, mit Rücksicht auf Gleichung (2),

$$0\cdot00001742x_1^3+0\cdot0028213x_1^2+$$
$$+\left(\frac{99\cdot8-b}{a}-0\cdot12014\right)x_1-97\cdot2137=0.$$

Diese Gleichung hat nur eine positive Wurzel x_1; ist letztere gefunden, so erhält man zunächst aus Gleichung (2) den zugehörigen Werth von y_1. Bezeichnen nun z die in Lösung bleibende, u die gefällte Menge des Bicarbonats, so findet man

$$z = \frac{b}{a} x_1, \qquad u = \frac{84}{53} y_1 - z,$$

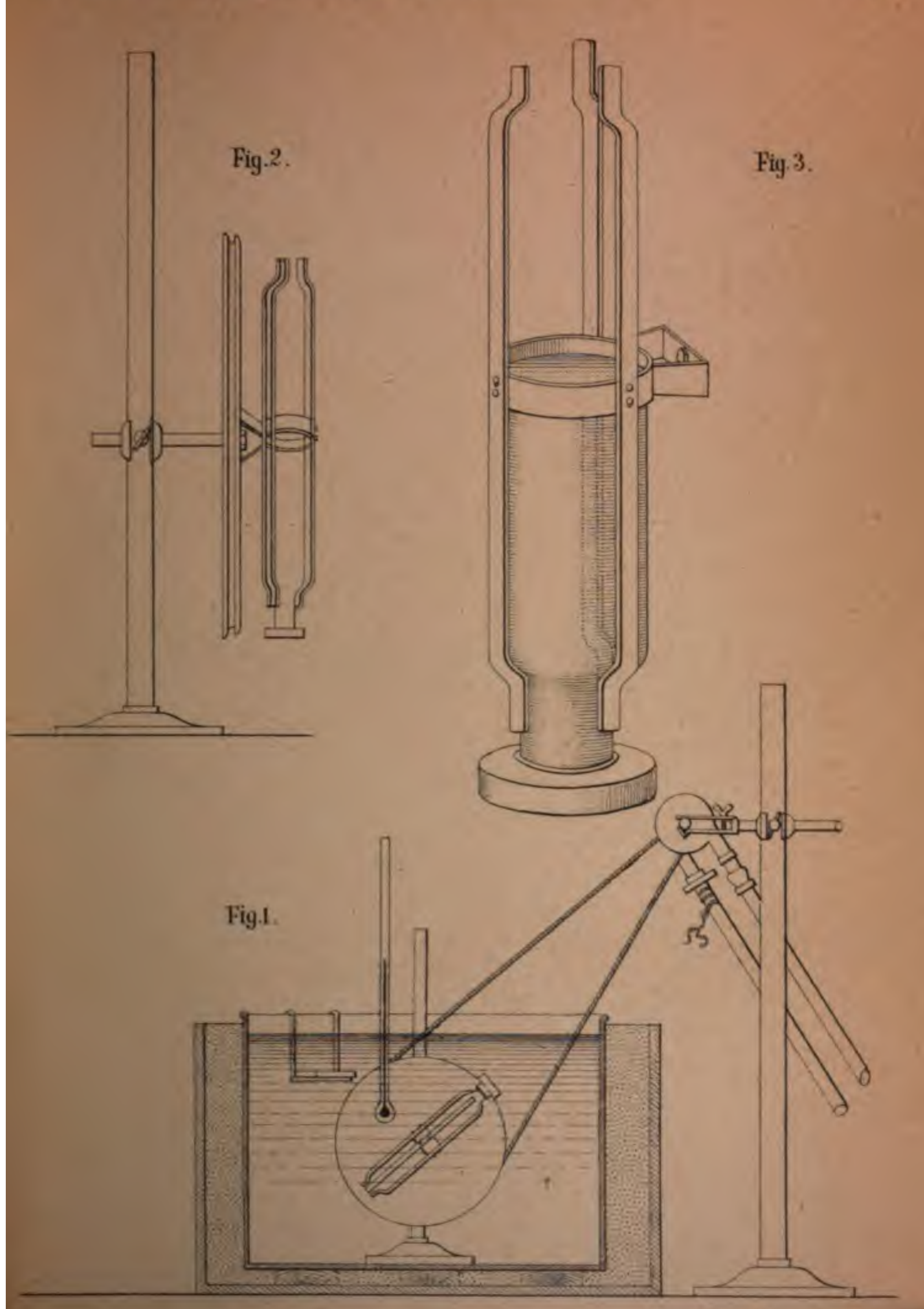
und es werden demnach $p = 100u : (u+z)$ Procent des kohlensauren Natrons als Bicarbonat gefällt. Hiebei ist vorausgesetzt, dass die eingeleitete Kohlensäure Wasser weder zu- noch wegführt.

Die eben geschilderte Methode bietet die Möglichkeit, Werthe von z, u und p auch für solche x_1, y_1 ausfindig zu machen, welche in Wirklichkeit nicht existenzfähig sind, deren entsprechende Punkte nämlich jenseits des äussersten Grenzpunktes der in Fig. 5 abgebildeten Curve liegen. Obgleich hier die Rechnung wenig genau wird (vergl. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Ch., 1. Bd., 2. Aufl., S. 1070), so genügte doch ein einziger diesbezüglicher Versuch (die Resultate desselben sind in der Tabelle 4 in Parenthese angeführt), um trotz der geringen Anzahl der anderen Versuche den Schluss zu ziehen, dass die Ordinate der Curve $F(x_1, p) = 0$ innerhalb des durch die Wirklichkeit begrenzten Gebietes kein Maximum im mathematischen Sinne besitzt, dass also beim Einleiten von Kohlensäure in eine mit kohlensaurem Natron bei 15° C. gesättigte Kochsalzlösung bei jener Temperatur ein umso grösserer Theil der Soda als Natriumbicarbonat gefällt wird, je höher der Gehalt der ursprünglichen Kochsalzlösung an Chlornatrium war.

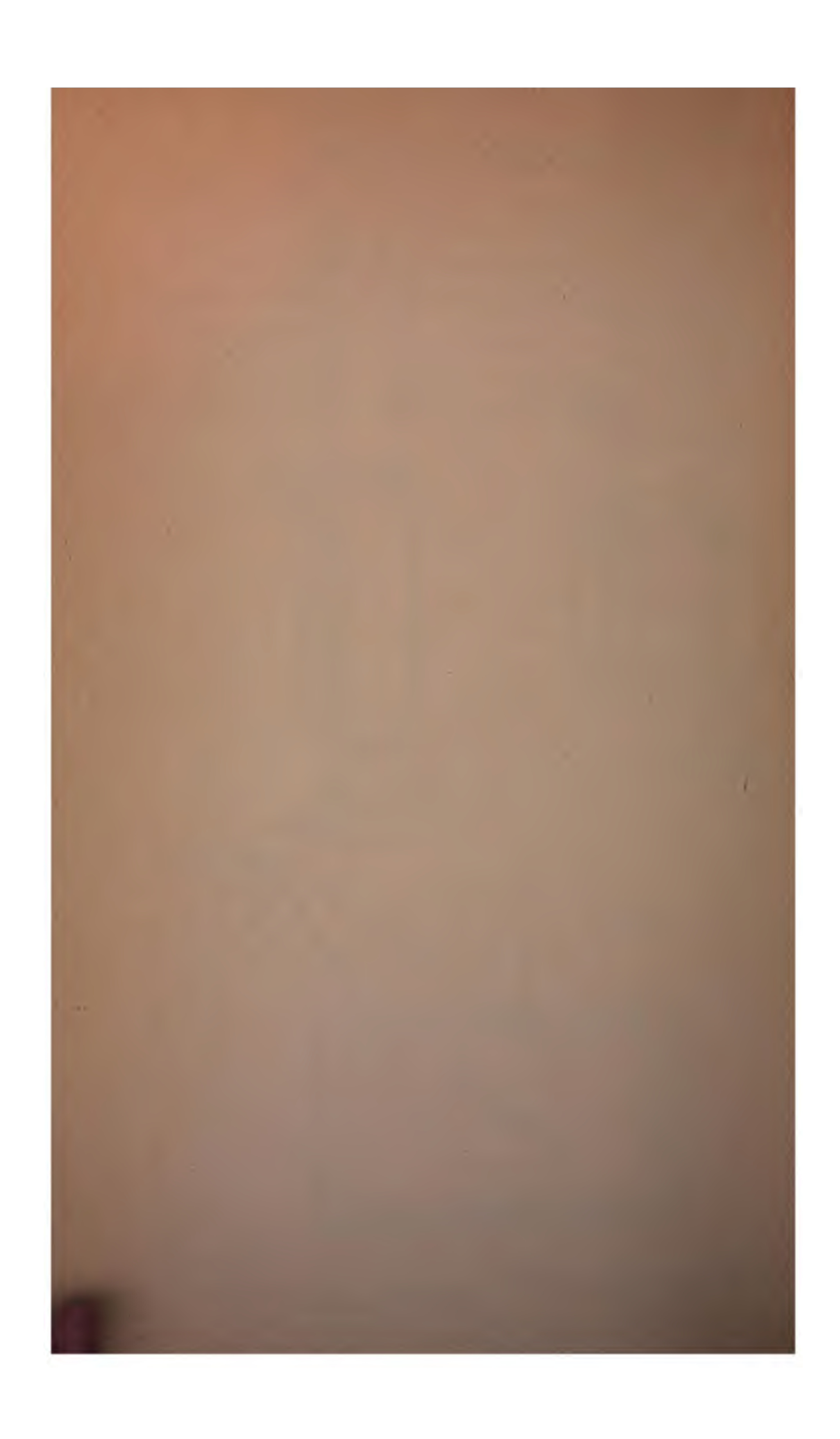
Tabelle 4.

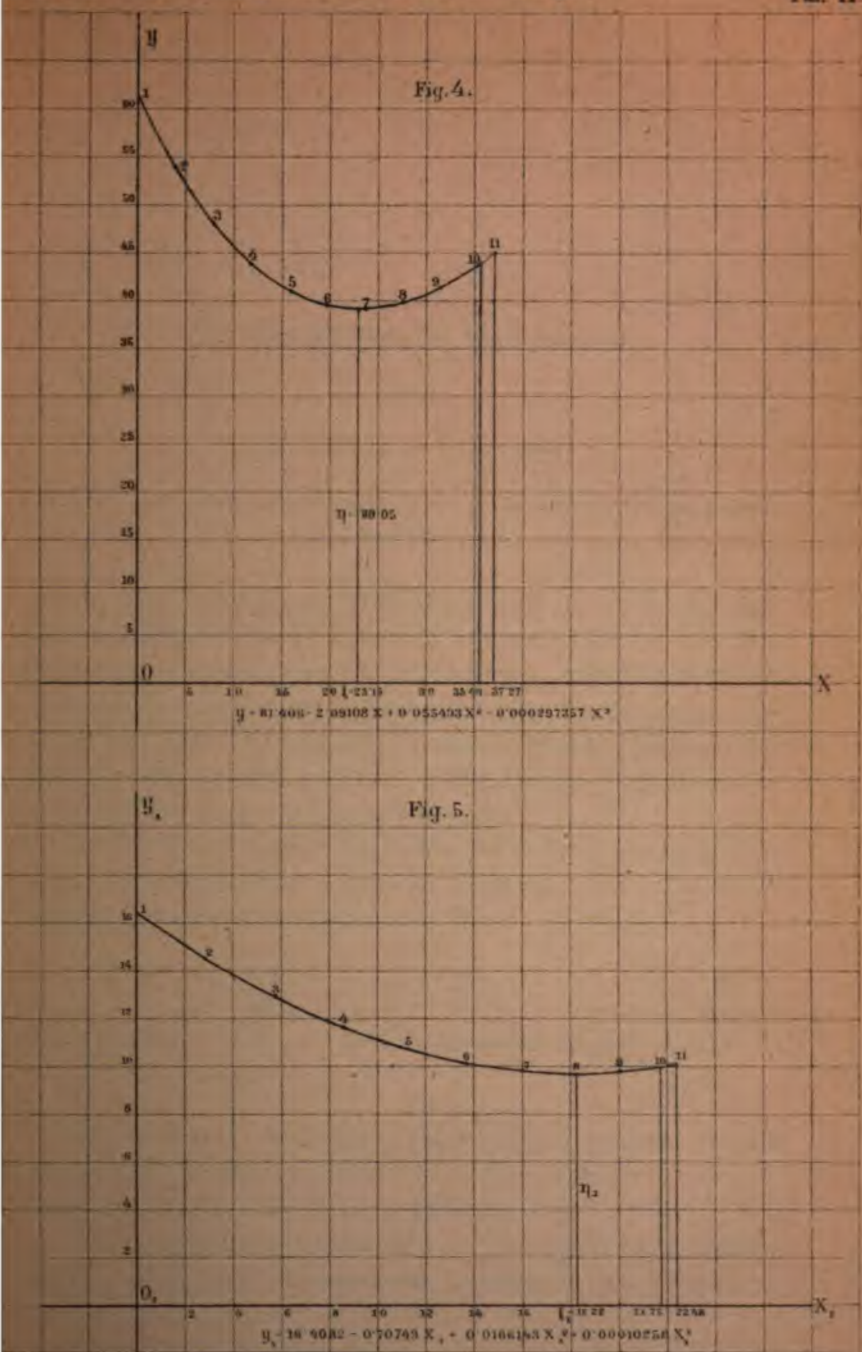
x_1 (% NaCl der urspr. Kochsalzlösung)	y_1 (in 100 Th. dieser Lösung gelöstes Na_2CO_3)	z (nach Einleiten von CO_2 gelöst bleibendes $NaHCO_3$)	u (gefälltes $NaHCO_3$)	p (Procente von Na_2CO_3, welche als $NaHCO_3$ gefällt werden)
10·642	10·884	2·998	14·252	82·62
15·804	9·782	1·869	13·634	87·95
15·932	9·768	1·847	13·635	88·07
21·618	9·915	1·061	14·653	93·25
[23·71	(10·34)	0·886	(15·504)	(94·6)]

Die Anzahl der Versuche ist zu gering, als dass es thunlich wäre, die Gleichung der Curve $F(x_1, p) = 0$ aufzustellen. Doch bemerkt man leicht die folgenden Eigenschaften jener Linie: Sie kehrt ihre hohle Seite nach unten; ihre Krümmung ist eine geringe, und ihre Tangenten schliessen mit der X_1-Axe Winkel ein, welche von 45° wenig verschieden sind, oder: p und x_1 wachsen bei gleichzeitigem Fortschreiten, wenigstens im mittleren Verlaufe der Curve, um nahezu gleich grosse Zahlen.



Lith. Anstalt v. J. Barth Wien, Fünfhaus





Lith. Anstalt v. J. Barth Wien



Zur Kenntniss der Opiansäure

von

Prof. **Guido Goldschmiedt.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien.

In einer vor Kurzem in Gemeinschaft mit L. Egger ausgeführten Untersuchung[1] habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäure- und Phtalaldehydsäureester in absolut alkoholischer Lösung Verbindungen entstehen, die nicht, wie man hätte erwarten können, Derivate des Benzoins sind, sondern im ersten Falle Tetramethoxyldiphtalyl, im zweiten das längst bekannte Diphtalyl.

Es wurde aus diesem Verhalten der Schluss gezogen, dass die beiden Ester bei dieser Reaction nicht als Aldehydsäureester reagiren, sondern in der tautomeren Form

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l}H\\ OH\end{array}\right. \\ \quad\rangle O \\ C=O\end{array}\right. , \quad \text{beziehungsweise} \quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l}H\\ OH\end{array}\right. \\ \quad\rangle O \\ C=O\end{array}\right. .$$

Ich habe nun noch einige Beobachtungen gemacht, welche sich der eben erwähnten, sowie den schon früher von Liebermann mitgetheilten an die Seite stellen lassen.

Es wurde nämlich Opiansäure auf ihre Condensationsfähigkeit mit Aceton und Acetophenon untersucht und hiebei jene

---

[1] Monatshefte für Chemie, XII, S. 49.

Methode benützt, welche J. G. Schmidt[1] und dann Claisen[2] zur Condensation von Aldehyden mit Ketonen anwandten, nämlich die Einwirkung stark verdünnter Alkalien auf das Gemisch der reagirenden Substanzen.

Opiansäure und Aceton.

10 *g* Opiansäure, 6 *g* Aceton wurden in 750 *g* Wasser gelöst und 30 cm^3 einer 10%igen Lösung von Natronhydrat zugefügt; die Lösung wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann mit Salzsäure angesäuert. Es fällt ein gelbbraunes Öl aus, das nach einiger Zeit unter Wasser erhärtet; nachträglich scheiden sich an den Gefässwänden noch dünne krystallinische Krusten aus. Die Ausscheidungen wurden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt; es konnten zwei Substanzen isolirt werden, die eine, in nur geringer Menge gebildete, schmilzt bei 151°, sie ist in Alkohol schwerer löslich als die zweite, deren Schmelzpunkt bei 117° liegt.

Die bei 151° schmelzende Substanz wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Form feiner, glänzender, sich am Filter verfilzender, weisser Nadeln erhalten.

Die Analyse lieferte nachstehende Zahlen:

0·1940 *g* Substanz gaben 0·4476 *g* Kohlensäure und 0·0856 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_9$
C.....	62·92	62·44
H.....	4·90	4·98.

Der Körper löst sich selbst in concentrirter kalter Kalilauge erst nach längerem Stehen auf, schnell in kochender; er löst sich in kaltem Natriumcarbonat nicht, wohl aber in kochendem; diese Lösungen haben eine intensiv gelbe Farbe.

---

[1] Berichte der d. chem. Gesellsch., XIII, S. 2342 und XIV, S. 1459.

[2] Berichte der d. chem. Gesellsch., XIV, 2469 und Liebig's Annalen, 223, S. 139.

Brom in ätherischer Lösung wirkt auf ihn nicht ein.

Die zweite, bei 117° schmelzende Substanz, welche die Hauptmasse des in sehr guter Ausbeute erhaltenen Reactionsproductes ausmacht, wird aus verdünntem Alkohol in sehr kleinen weissen nadelförmigen Kryställchen erhalten, die manchmal in kugelförmigen Aggregaten anschiessen.

Bei der Analyse gaben 0·2043 *g* Substanz 0·4655 *g* Kohlensäure und 0·1020 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5$
C.....	62·14	62 40
H.....	5·55	5·60.

Gegen Kalilauge, Natriumcarbonat und Brom verhält sich die Substanz, wie die zuerst beschriebene.

Opiansäure und Acetophenon.

10 *g* Opiansäure wurden mit 8 *g* Acetophenon in 750 *g* Wasser gebracht und 30 *cm*³ 10%iger Natronhydratlösung zugefügt; nach 24stündigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert. Das sich ausscheidende Harz erstarrt nach längerem Stehen unter Wasser. Es wurde die wässerige Lösung abgegossen und die feste Substanz, nach dem Waschen mit kaltem Wasser, aus Weingeist mehrmals umkrystallisirt. Man erhält die neue Verbindung in schönen glänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 127—128° liegt. Die Ausbeute ist eine gute. Aus der wässerigen Lösung konnte noch etwas unveränderte Opiansäure zurückgewonnen werden.

0·2119 *g* Substanz gaben 0·5388 *g* Kohlensäure und 0·0991 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5$
C.....	69·34	69·23
H.....	5·19	5·13.

Auch diese Substanz ist unlöslich in kalter Alkali- oder Alkalicarbonatlösung und löst sich darin beim Kochen auf, wobei der Geruch nach Acetophenon auftritt.

Die beschriebenen Verbindungen entstehen demnach nach folgenden Gleichungen:

$$2\,C_{10}H_{10}O_5 + C_3H_6O = C_{23}H_{22}O_9 + 2\,H_2O,$$
$$C_{10}H_{10}O_5 + C_3H_6O = C_{13}H_{14}O_5 + H_2O,$$
$$C_{10}H_{10}O_5 + C_8H_8O = C_{18}H_{16}O_5 + H_2O.$$

Wenn Benzaldehyd unter gleichen Versuchsbedingungen auf Aceton und Acetophenon einwirkt, so entstehen Condensationsproducte durch Wechselwirkung der Aldehydgruppen auf ein Methyl des Ketons.

Wollte man annehmen, dass die Reaction auch im vorliegenden Falle in gleicher Weise verlauft, so müsste man den neuen Verbindungen nachstehende Structurformeln zuschreiben:

$C_{23}H_{22}O_9$:

$$(CH_3O)_2-C_6H_2\left\langle\begin{matrix} HC=CH-CO-CH=CH \\ COOH \qquad\qquad\qquad HOOC \end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OCH_3)_2$$

$C_{13}H_{14}O_5$:

$$(CH_3O)_2-C_6H_2\left\langle\begin{matrix} CH=CH-CO-CH_3 \\ COOH \end{matrix}\right.$$

$C_{18}H_{16}O_5$:

$$(CH_3O)_2-C_6H_2\left\langle\begin{matrix} CH=CH-CO-CH_3 \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Substanzen von dieser Structur sind Säuren, die sich in Ätzalkalien und selbst in Carbonaten leicht lösen müssten; es kommen in ihrem Moleküle doppelt gebundene Kohlenstoffatome vor, und sie müssten sich demnach mit Brom additionell verbinden. Beides findet bei den neuen Verbindungen nicht statt, und es ist daher der Schluss nothwendig, dass kein Carboxyl und keine doppelte Bindung vorhanden ist, dass demnach die

Condensation in anderer Weise erfolgt, weil auch in diesen Fällen die Opiansäure nicht als Aldehydsäure reagirt.

Die Untersuchung der beschriebenen Substanzen, denen voraussichtlich nachstehende Structurformeln entsprechen,

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH-CH_2-CO-CH_2-CH\\ \rangle O \qquad\qquad\qquad O\langle \\ C=O \qquad\qquad\qquad O=C\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(CH_3O)_2$$

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH-CH_2-CO-CH_3\\ \rangle O\\ C=O\end{matrix}\right.$$

$$(CH_3O)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH-CH_2-CO-C_6H_5\\ \rangle O\\ C=O\end{matrix}\right.$$

wird fortgesetzt.

Über die in den Blumenblättern von *Gentiana verna* enthaltenen Substanzen

von

Prof. **Guido Goldschmiedt** und Dr. **R. Jahoda.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien.

Als der Eine von uns vor einigen Jahren einen Ausflug in das Semmeringgebiet machte, veranlasste ihn die kolossale Menge der zur Zeit auf den Wiesenabhängen des Sonnwendsteines in Blüthe stehenden *Gentiana verna* die Blumenblätter dieser Pflanze sammeln zu lassen, um eine chemische Untersuchung ihrer Bestandtheile in Angriff zu nehmen.

Das Materiale wurde in der Weise gesammelt, dass die Blätter jeder einzelnen Blüthe aus dem Kelche ausgezupft wurden; dieselben wurden dann auf Papier an der Sonne getrocknet. Es stand uns ein Kilogramm lufttrockenen Materiales zur Verfügung; auf ein Gramm kamen circa 100 trockene Blumenblätter.

Es wurde mit 80%igem Weingeist in der Wärme extrahirt, die ganz farblos gewordenen Blätter durch Pressen von der Flüssigkeit getrennt.

Die Lösung war rothviolett gefärbt; nach dem Abdestilliren hinterliess der Weingeist eine dunkelrothe zähe Masse, in welche hell gelbgrün gefärbte feste Harzklumpen eingebettet waren. Verdünnt man diesen Rückstand mit viel Wasser, so geht der Farbstoff und die syrupöse Substanz in Lösung, während die gelben Klümpchen als bröckelige Masse zurückbleiben und von der Flüssigkeit leicht durch Filtration getrennt werden können.

Die gefärbte wässerige Flüssigkeit wurde nun mit Bleizucker versetzt, wodurch der Farbstoff als dunkelgrüner leicht

filtrirbarer Niederschlag ausgefällt wird. Derselbe wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelblei in einer Retorte im Wasserstoffstrome eingedampft. Der rückständige Farbstoff löst sich leicht in Alkohol und wird durch Äther aus dieser Lösung gefällt. Die ursprünglich geplante Untersuchung des Farbstoffes unterblieb wegen seiner leichten Zersetzbarkeit, die Lösungen wurden in der kürzesten Zeit missfärbig.

Das Filtrat vom Bleiniederschlage wurde ebenfalls durch Schwefelwasserstoff entbleit und dann unter Ausschluss der Luft eingedampft. Der Rückstand, ein selbst nach monatelangem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht krystallisirender Syrup, war bräunlich gefärbt und zeigte ein starkes Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung. In Alkohol war derselbe nicht ganz löslich; es blieb eine gummiartige Substanz zurück. Aus der alkoholischen Lösung wurden durch allmäligen Zusatz von Äther acht Fractionen zur Ausscheidung gebracht, die sämmtlich syrupös waren und auch nach der Behandlung mit Thierkohle nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Die Substanz schmeckt schwach süss, sie gibt die Trommer'sche und Böttger'sche Zuckerprobe; sie ist direct gährungsfähig; die wässerige Lösung ist schwach rechtsdrehend. Sie liefert mit Phenylhydrazin ein Osazon, welches bei 204° schmilzt, mit Alkali und Pikrinsäure die Pikraminsäurereaction.

Es dürfte sich demnach hier um ein Gemenge von Glukose und Fructose handeln, welches durch andere Substanzen am Krystallisiren verhindert wird, auf dessen weitere Untersuchung nicht eingegangen wurde.

Die bröckeliche, in Wasser unlösliche, leicht zu feinem Pulver zerfallende Masse hingegen wurde, soweit es das vorhandene Materiale (circa 20 *g*) gestattete, eingehender untersucht. Die Masse war schwach grünlich gefärbt. Sie wurde in Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt, wodurch eine ganz farblose Lösung erhalten wurde. Durch sehr oft wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol gelingt es, drei Substanzen zu isoliren, die in ihrer Löslichkeit in Alkohol nicht wesentlich verschieden sind und deren Schmelzpunkt durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr verändert wird.

Die Substanz, welche in weitaus vorwiegender Menge vorhanden ist, ist ein amorphes, körniges, weisses Pulver, das bei 215—219° schmilzt; selbst nach häufigem Umkrystallisiren konnte ein schärferer Schmelzpunkt nicht beobachtet werden.

Bei den Analysen wurden nachstehende Procentzahlen erhalten und wir bemerken ausdrücklich, dass die Bestimmungen mit Präparaten ausgeführt worden sind, die verschieden oft umkrystallisirt worden waren:

I. 0·2139 *g* Substanz gaben 0·6205 *g* Kohlensäure und 0·2078 *g* Wasser.

II. 0·1946 *g* Substanz gaben 0·5651 *g* Kohlensäure und 0·1934 *g* Wasser.

III. 0·1789 *g* Substanz gaben 0·5178 *g* Kohlensäure und 0·1782 *g* Wasser.

IV. 0·1923 *g* Substanz gaben 0·5573 *g* Kohlensäure und 0·1840 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C.....	79·02	79·19	79·15	79·03
H.....	10·79	11·04	11·09	10·63.

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich die einfachste Formel $C_{10}H_{16}O$ berechnen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$
C.....	79·10	78·94
H.....	10·89	10·55.

Da die Substanz nicht unzersetzt flüchtig ist, wurde zur Bestimmung der Moleculargrösse nach der Raoult'schen Methode und zwar mit Benützung des von Eykman angegebenen Apparates geschritten.

Als Lösungsmittel wurde Phenol angewandt und die Constante = 76 in Rechnung gestellt:

	Gew. des Lösungsmittels	Gew. der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnetes Mol.-Gew.
1.	10·225 *g*	0·1920 *g*	1·878	0°,295	492	456
2.	10·225	0·2520	2·466	0 377	496	

Aus diesen Bestimmungen geht mit Sicherheit hervor, dass die oben als einfachste aufgeführte Formel $C_{10}H_{16}O$ zu verdreifachen ist, und dass somit unserer neuen Verbindung die Molecularformel $C_{30}H_{48}O_3$ zukommt.

Bei der geringen Menge Substanz, die uns zu Gebote stand und bei der Schwierigkeit, grössere Quantitäten zu beschaffen, durften wir kaum hoffen, die Constitution dieser complicirten Verbindung zu ermitteln, und leider gelang es uns auch nicht festzustellen, ob dieselbe zu den Terpenen in Beziehung stehe, wie ihre Formel sowohl, wie ihre Provenienz vermuthen lassen könnte. Trotzdem erlauben wir uns, die wenigen Versuche mitzutheilen, die zur Charakterisirung des Körpers ausgeführt werden konnten.

Die Substanz ist nicht allzu leicht löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Benzol. Namentlich in reinem Zustande fällt sie beim Erkalten aus alkoholischer Lösung in gelatinösen Flocken aus, die beim Trocknen zu einem groben Pulver schrumpfen. Wenn man die trockene Substanz in Alkohol bringt, quillt sie bald auf und bildet wieder gelatinöse Flocken.

In wässeriger Kalilauge ist der Körper selbst beim Kochen unlöslich.

Um Aufschluss über die Function der Sauerstoffatome zu erhalten, wurde zunächst die Darstellung eines Oximes und eines Phenylhydrazones versucht; beides mit negativem Erfolge. Die Verbindung enthält demnach weder eine Aldehyd-, noch eine Ketongruppe. Durch Prüfung im Zeisel'schen Apparate wurde festgestellt, dass keine Methoxyle vorhanden sind.

Um zu ermitteln, ob der Sauerstoff Hydroxylgruppen angehört, wurde eine Probe der Substanz in wenig Eisessig gelöst

und 3 Stunden mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium am aufsteigenden Kühler gekocht. Die Reactionsmasse wurde dann in Wasser gegossen, die gebildete Essigsäure von dem entstandenen Niederschlage durch Filtration getrennt und dieser gründlich gewaschen, schliesslich bei 110° getrocknet.

Die Substanz ist ebenfalls amorph, leicht löslich selbst in kaltem Alkohol; sie schmilzt bei 175—180°.

Die Analyse ergab nachstehendes Resultat:

0·1742 *g* Substanz gaben 0·4740 *g* Kohlensäure und 0·1553 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{46}O(C_2H_3O_2)_2$	Berechnet für $C_{30}H_{45}(C_2H_3O_2)_3$
C.....	74·20	75·55	74·22
H.....	9·90	9·63	9·28.

Es sind somit drei Acetyle in das Molekül $C_{30}H_{48}O_3$ eingetreten, woraus auf die Gegenwart von drei Hydroxylen in demselben geschlossen werden kann. Die Substanz ist demnach ein dreiwerthiger Alkohol oder ein dreiwerthiges Phenol; ihre Formel kann $C_{30}H_{45}(OH)_3$ geschrieben werden. Wir wollen sie desshalb und mit Rücksicht auf ihre Herkunft Gentiol nennen.

In alkalischer Lösung wird die Verbindung von Kaliumpermanganat zu einer sauren Substanz oxydirt, welche aber aus Mangel an Materiale nicht genügend rein dargestellt werden konnte, um brauchbare Analysenresultate zu liefern.

$^1/_2$ *g* der Substanz wurde in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig (1 *g* CrO_3 in 17 cm^3) bei Wasserbadtemperatur oxydirt. Es wurden 8·5 cm^3 der Chromsäurelösung verbraucht. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Das Rohproduct war grünlich gefärbt; sein Schmelzpunkt lag bei 94°. Die Substanz wurde in Natriumcarbonat gelöst, filtrirt, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und dann mit Salzsäure wieder abgeschieden und diese Behandlungsweise noch zweimal wiederholt.

Das auf diese Weise erhaltene Oxydationsproduct war rein weiss, löste sich in Carbonaten leicht unter Kohlensäureentwick-

lung und zeigte unter dem Mikroskope ein krystallinisches Aussehen. Der Schmelzpunkt wurde bei 127° beobachtet. Eine Elementaranalyse wies auf den Eintritt von drei Sauerstoffatomen hin.

Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Gentiol erhält man einen in Wasser unlöslichen Nitrokörper, der leicht von Natriumcarbonat aufgenommen, aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden wird.

Schmelzendes Ätzkali greift den Körper erst bei ziemlich hoher Temperatur an. Der angesäuerten Schmelze entzieht Äther eine Substanz, die nach dem Verdunsten des Äthers in undeutlich krystallinischer Form zurückbleibt. Die wässerige Lösung dieses Rückstandes gibt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, die durch Zusatz von Natriumcarbonat nicht verändert wird.

Wenn man die Substanz über Zinkstaub im Wasserstoffstrome destillirt, so geht ein grünlichbraun gefärbtes Öl von theerigem Geruch über; im Rohre findet kaum Schwärzung statt. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, dann der Äther verjagt. Der Rückstand wurde im Vacuum destillirt. Bei einem Drucke von 22 *mm* ging die Hauptfraction um 210° als grünlich gefärbtes, ziemlich dünnflüssiges Öl von theerartigem Geruch über; der Rückstand im Kölbchen war dickflüssig. Das Öl wurde einer Analyse unterworfen; wir legen auf das Resultat derselben keinen Werth, da es nicht möglich war, die Substanz wegen ihrer geringen Menge weiter zu reinigen; immerhin wurde durch dieselbe festgestellt, dass das Öl sauerstofffrei war.

Die zweite Verbindung, welche neben dem Gentiol isolirt werden konnte, die aber in viel geringerer Quantität vorlag, bestand aus schönen weissen Krystallblättchen, deren Schmelzpunkt bei 115—117° lag. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Die Analyse führte zur Formel $C_{38}H_{64}O_3$:

I. 0·1988 *g* Substanz gaben 0·5845 *g* Kohlensäure und 0·2030 *g* Wasser.

II. 0·1757 *g* Substanz gaben 0·5150 *g* Kohlensäure und 0·1825 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{38}H_{64}O_3$
	I.	II.	
C.....	80·17	79·93	80·28
H.....	11·34	11·53	11·24.

Die Moleculargewichtsbestimmung durch Beobachtung der Schmelzpunktserniedrigung mit Phenol als Lösungsmittel bestätigte die Richtigkeit obiger Formel.

	Gew. des Lösungsmittels	Gew. der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnetes Mol.-Gew.
1.	11·5272 *g*	0·1890 *g*	1·639	0°220	566	566
2.	11·5272	0·3543	3·073	0·435	536·8	

Dass auch bei dieser Substanz, die sich in ihrer Zusammensetzung vom Gentiol um C_8H_{16} unterscheidet, Methoxyle nicht vorhanden sind, beweist ein mit negativem Erfolge ausgeführter Versuch im Zeisel'schen Apparate.

Die dritte Substanz, welche neben den beiden beschriebenen in den Blumenblättern der *Gentiana verna* vorkommt, stellt ein nicht krystallinisches, um 240° schmelzendes gelbliches Pulver dar, dessen Menge aber so gering war, dass wir uns nicht einmal darüber Rechenschaft geben konnten, welche Zusammensetzung der Verbindung zukommt.

Über Derivate der Metahemipinsäure

von

Otto Rossin.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien.

Unter den Producten, welche G. Goldschmiedt[1] durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Papaverin in neutraler wässeriger Lösung erhielt, entdeckte er eine Säure $C_{10}H_{10}O_6$, welche, abgesehen von der gleichen procentischen Zusammensetzung, auch in Bezug auf die Reactionen mit Bleizucker, Silbernitrat und Eisenchlorid, sowie den Schmelzpunkt, vollkommen die Eigenschaften aufwies, welche an der von Wöhler[2] als Oxydationsproduct des Narcotins entdeckten Hemipinsäure sowohl von diesem selbst, als auch späterhin von einer Anzahl anderer Forscher[3] beobachtet und beschrieben worden sind. Die Übereinstimmung aller genannten Eigenschaften liess keinen Zweifel darüber aufkommen, dass die unter den Oxydationsproducten des Papaverins vorgefundene Säure $C_{10}H_{10}O_6$ mit der Hemipinsäure aus Narcotin identisch sei, so dass auch kein Anlass vorlag, Derivate der Säure darzustellen.

In einer späteren Arbeit[4] gelangte jedoch Goldschmiedt durch Oxydation des Papaverinäthylbromids zum Äthylimid seiner Säure $C_{10}H_{10}O_6$. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung zeigte eine

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. VI, S. 380.

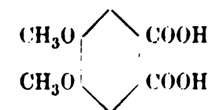
[2] Ann. Chem. Pharm., Bd. L, S. 17.

[3] Die Literatur der Hemipinsäure findet sich in der Abhandlung von Goldschmiedt und Ostersetzer, Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 763 ff. vollständig zusammengestellt.

[4] Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 339.

wesentliche Verschiedenheit von demjenigen des Äthylimids der aus Narcotin dargestellten Hemipinsäure und die Identität der beiden Säuren war hiedurch in Frage gestellt. Überdies hatten inzwischen E. Schmidt und Schilbach[1] darauf hingewiesen, dass Hemipinsäure aus Berberin und Narcotin nicht, wie bis dahin angegeben worden war, bei 180—182°, sondern schon bei 160—161° schmelze. Dies veranlasste Goldschmiedt, im Verein mit O. Ostersetzer[2] die Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ von beiderlei Herkunft ganz speciell einem eingehenden, vergleichenden Studium zu unterziehen; das Ergebniss desselben war die unzweifelhafte Feststellung der Verschiedenheit beider Verbindungen.

Es war im vorhinein klar, dass diese Verschiedenheit bloss in der Stellung der Methoxyle liegen konnte, denn die Leichtigkeit, mit welcher die vom Papaverin stammende Säure $C_{10}H_{10}O_6$ in ihr Anhydrid und Imid verwandelt werden konnte, ihre Gewinnung aus einem Isochinolinderivate und die Fluoresceinreaction,[3] die sie mit Resorcin gab, liessen keinen Zweifel darüber zu, dass sie, gleich der Hemipinsäure aus Narcotin, eine Dimethoxyl-Orthophtalsäure sei. Um die Frage nach dem chemischen Orte der Methoxyle zu entscheiden, wurde die Säure von Goldschmiedt[4] der Kalischmelze unterzogen. Das Product aus dieser Reaction erwies sich nach allen seinen Eigenschaften, darunter auch der Überführbarkeit beim Erhitzen in Brenzcatechin, als Protocatechusäure. Hiemit war die Structur der aus Papaverin erhaltenen Säure $C_{10}H_{10}O_6$ endgiltig festgestellt; dieselbe ist, gleich der isomeren Hemipinsäure, ein Derivat des Brenzcatechins und ihre Constitution muss durch das Schema



ausgedrückt werden, indem die zweite Formel, welche sonst für eine an zwei benachbarten Stellen methoxylirte Orthophtalsäure überhaupt möglich ist, nämlich

---

[1] Archiv für Pharmacie, Bd. 225, S. 164 ff.

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 762 ff.

[3] Goldschmiedt, Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 778.

[4] L. c. S. 779.

$$\text{Benzolring mit } OCH_3,\ CH_3O,\ COOH,\ COOH$$

nach den Untersuchungen Wegscheider's[1] der Hemipinsäure aus Narcotin zukommt.

Zur Unterscheidung von der isomeren Säure aus Narcotin wurde der aus Papaverin erhaltenen Säure $C_{10}H_{10}O_6$ von ihrem Entdecker der Name Metahemipinsäure beigelegt.[2]

Die Metahemipinsäure ist seither keinen weiteren Untersuchungen unterzogen worden. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich es unternommen, das Studium dieser Verbindung fortzusetzen und theile im Nachstehenden die gewonnenen Ergebnisse mit.

Die in Verwendung gezogene Metahemipinsäure wurde nach der Angabe Goldschmiedt's[3] durch Oxydation reinen Papaverins mit Kaliumpermanganat dargestellt.

Saures Silbersalz. Eine wässerige Lösung der freien Säure wurde mit Silbernitrat versetzt. Es fiel ein nahezu farbloser, feinkrystallinischer Niederschlag aus, welcher, dem Lichte ausgesetzt, keine Dunkelfärbung zeigte.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Die lufttrockene Substanz erlitt, auf 100° C. erhitzt, keine Gewichtsabnahme.

0·2885 g Substanz gaben 0·3822 g Kohlensäure und 0·0683 g Wasser; im Schiffchen hinterblieben 0·0926 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9O_6Ag$
C.....	36·13	36·04
H.....	2·63	2·70
Ag....	32·07	32·43.

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. III, S. 367.
[2] Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 780.
[3] Monatshefte für Chemie, Bd. VI, S. 374, 375.

Das Salz, welches auf diese Weise gewonnen wird, ist also wasserfreies, saures metahemipinsaures Silber.

Es sei angeführt, dass die Entstehung eines krystallinischen Niederschlages bei Zusatz von Silbernitrat zu einer wässerigen Lösung der Metahemipinsäure in der erwähnten Arbeit von Goldschmiedt und Ostersetzer[1] unter den Reactionen der Säure aufgezählt ist; die Zusammensetzung des Salzes ist jedoch von den genannten Forschern nicht untersucht worden.

Das neutrale Silbersalz ist bereits von Goldschmiedt und Ostersetzer durch Fällung einer mittelst Ammoniak abgesättigten wässerigen Säurelösung mit Silbernitrat dargestellt und analysirt worden.[2] Ich hätte nur hinzuzufügen, dass es in Wasser — sowohl in der Kälte, wie beim Erhitzen — desgleichen in Alkohol und Essigsäure geradezu unlöslich ist. Bei dem Versuche, es durch Kochen mit Wasser in Lösung zu bringen, wurde es zunehmend dunkel gefärbt und bildete theilweise eine braune Emulsion, welche unverändert durch das Filter durchging. Im Gegensatz zum sauren metahemipinsauren Silber zersetzt sich das neutrale Salz leicht im Licht.

Saurer Äthylester. Metahemipinsäureanhydrid wurde mehrere Stunden lang mit absolutem Alkohol gekocht. Das Product wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte im reinen Zustande den Schmelzpunkt von 127°. Die Analyse stimmte mit der erwarteten Formel überein.

0·1798 *g* Substanz gaben 0·3723 *g* Kohlensäure und 0·0852 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$
C.....	56·45	56·69
H.....	5·27	5·51.

Neutraler Äthylester. Metahemipinsäure wurde in absolutem Alkohol gelöst und trockene, gasförmige Salzsäure bis

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. IX, S. 775.
[2] L. c., S. 772.

zur Sättigung in die Lösung eingeleitet. Dieselbe wurde über Nacht stehen gelassen und hierauf der Alkohol abdestillirt. Es hinterblieb ein bräunlicher Syrup, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Er wurde behufs Reinigung in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit stark verdünnter wässeriger Kalilauge ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb die Substanz unverändert syrupös zurück. Der Körper wurde nun der Destillation unter vermindertem Druck (von 160 *mm*) unterworfen. Er ging unzersetzt über, sammelte sich aber in der Vorlage wieder als höchst zähflüssiger, lichtgelber Syrup. Auch die Anwendung einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther führte nicht zur Bildung von Krystallen: die Substanz erstarrte darin zu einer amorphen, durchsichtigen Masse.

Der Körper ist in Alkohol schon in der Kälte ziemlich leicht löslich, dessgleichen in Äther. Er verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur, sowohl im Exsiccator über Schwefelsäure, als auch an der freien Luft, in merklicher Weise.

Die Analyse stimmte auf neutralen Ester der Metahemipinsäure.

Die zur Analyse verwendete Substanz war zuvor behufs vollständiger Trocknung in einem Kölbchen bei 150° im Wasserstoffstrom erhitzt worden; im Exsiccator aufbewahrt, zeigte sie, wie erwähnt, eine geringe Gewichtsabnahme durch Verdunstung.

0·1800 *g* Substanz gaben 0·3954 *g* Kohlensäure und 0·1024 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_6$
C.....	59·88	59·56
H.....	6·32	6·40.

Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Metahemipinsäure.

Metahemipinsäure wurde mit starker Salpetersäure kurze Zeit gekocht. Sie löste sich alsbald unter Rothfärbung und Ent-

wicklung von Stickoxyden und Kohlensäure, welche letztere in einem speciellen Versuche nachgewiesen wurde. Die Erhitzung wurde unterbrochen, sobald keine rothen Dämpfe mehr entwichen. Die Flüssigkeit wurde nach Zusatz von Wasser stark eingedampft und schied einen wenig gefärbten, krystallisirten Körper ab, welcher, mit Wasser gewaschen und mit stark verdünntem Alkohol erwärmt, unter Hinterlassung eines geringen rothen Rückstandes mit hellgelber Farbe in Lösung ging. Aus der Lösung fielen beim Erkalten citronengelbe, dünne, weiche Nadeln aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist constant bei 131—132° schmolzen. In Wasser ist die Substanz sehr schwer löslich, sehr leicht in starkem Alkohol.

Der bei der Analyse gefundene Stickstoffgehalt stimmt auf Dinitroveratrol.

0·2439 *g* Substanz gaben 27·2 cm^3 N bei 17·6° C. und einem Barometerstand von 755 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_6N_2$
N.....	12·81	12·28.

Dass unter der Einwirkung der Salpetersäure thatsächlich beide Carboxylgruppen der Metahemipinsäure abgespalten werden, wurde durch den Umstand bestätigt, dass die Nitroverbindung von Alkalien in der Kälte nicht aufgenommen wird. In starker Kalilauge löste sich der Körper erst bei anhaltendem Kochen, wobei er jedoch unter intensiver Braunfärbung augenscheinliche Zersetzung erleidet.

Die alkoholische Lösung der Nitroverbindung röthet ferner blaues Lackmuspapier nicht.

Über Dinitroveratrol findet sich nur eine Angabe in der Literatur, und zwar von Merck,[1] welcher den Körper durch längere Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Veratrol erhielt. Er beschreibt ihn als in langen, gelben Nadeln krystalli-

[1] Ann. Chem. Pharm., Bd. 108, S. 60.

sirend und in Wasser schwer, leicht in Weingeist löslich. Da Merck den Schmelzpunkt seines Dinitroveratrols nicht genau bestimmt hat, sondern bloss angibt, dass die Substanz sich über 100° verflüssigt, so lässt sich nicht entscheiden, ob das von mir erhaltene Dinitroveratrol mit seiner Verbindung identisch ist.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Metahemipinsäure.

Die Einwirkung von Jodwasserstoff, welche von mehreren Forschern auf die Hemipinsäure angewendet worden ist[1] und die Entstehung von Methylnorhemipinsäure, Isovanillinsäure und Protocatechusäure aus derselben ergibt, habe ich an der Metahemipinsäure studirt, von dem Interesse geleitet, ob sich auf diesem Wege die der Metahemipinsäure zu Grunde liegende, bisher unbekannte (COOH : COOH : OH : OH = 1 : 2 : 4 : 5) = Dioxyphtalsäure: die „Normetahemipinsäure" gewinnen liesse.

Die Hemipinsäure aus Narcotin konnte auf diesem Wege nicht in die entsprechende Dioxyphtalsäure übergeführt werden, da dieselbe, sobald ihr ein Methoxyl entzogen ist, bei weiterer Einwirkung von Jodwasserstoff (oder Chlorwasserstoff) zunächst das dem entstandenen Hydroxyl benachbarte Carboxyl abspaltet und so in Isovanillinsäure und hierauf Protocatechusäure übergeht.

Für die Metahemipinsäure war aus dem Vergleich ihrer Constitution mit derjenigen der Säure aus Narcotin grössere Beständigkeit vorauszusetzen. In der Metahemipinsäure befinden sich nämlich beide Carboxyle gleicherweise in der Meta-, respective Parastellung zu den Methoxylgruppen, während in der Narcotinhemipinsäure nur die eine der Carboxylgruppen diese Stellung einnimmt, die andere hingegen in der Meta-, beziehungsweise Orthostellung zu den Methoxylen gelagert ist. Dieses letztere Carboxyl aber ist gerade dasjenige, welches mit der Verseifung des benachbarten Methoxyls zugleich abgespalten wird, während das in der Meta-, respective Parastellung befindliche auch nach

[1] Mathiessen und Foster, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, S. 333. — Liechti, Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII, S. 151. — Beckett und Wright, Ch. Soc. J. 1876, referirt im Jahresbericht für 1876, S. 387. — Wegscheider, Monatshefte für Chemie, Bd. III, S. 380.

Entfernung beider Methyle intact bleibt. Thatsächlich erwiesen sich beide Carboxylgruppen der Metahemipinsäure gegenüber dem Angriffe von Halogenwasserstoff stabil; durch andauernde Einwirkung von Jodwasserstoff lässt sie sich durchwegs in Normetahemipinsäure verwandeln.

Es sei nebenher bemerkt, dass die Abspaltung der Methylgruppen aus der Metahemipinsäure auch mittelst rauchender Salzsäure unter gewöhnlichem Druck versucht wurde. Dieses Verfahren, nach welchem Wegscheider[1] sauren Hemipinsäuremethylester in Methylnorhemipinsäure und Isovanillinsäure übergeführt hat, gibt bei der Metahemipinsäure ein negatives Resultat. Metahemipinsäure wurde mit rauchender Salzsäure mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach Unterbrechung der Operation zeigte sich die Substanz unverändert.

Wird Metahemipinsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° unter Zusatz von etwas amorphem Phospor im Glycerinbade erhitzt, so tritt die Reaction unter plötzlichem, lebhaftem Entweichen von Jodmethyl erst ein, sobald der Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure nahezu erreicht ist. Wird das Gemenge bloss einige Minuten im Sieden erhalten, so findet sich im Reactionsproducte nur ein kleiner Theil Normetahemipinsäure vor. Durch längeres Erhitzen wird die Ausbeute an Normetahemipinsäure gesteigert, doch, wenn auch eine Stunde lang erwärmt wird, besteht das Product noch nicht aus reiner Dioxyphtalsäure. Wird aber nach der Isolirung der entstandenen Normetahemipinsäure aus dem Reactionsproduct der Rest desselben von Neuem mit Jodwasserstoff behandelt, so erhält man daraus abermals Normetahemipinsäure und bei derartigem stufenweisen Vorgehen konnte ich stets nahezu die theoretische Ausbeute an dieser Säure erhalten.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass ich unter den Fractionen, welche neben der Normetahemipinsäure entstanden und

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. III, S. 374, 375. — Matthiessen und Foster haben durch Behandlung von Hemipinsäure mit Chlorwasserstoff je nach der Dauer der Einwirkung Isovanillinsäure und Protocatechusäure erhalten. In ihrem Berichte über diese Reaction: Ann., Suppl. II, S. 378, 379, geben sie jedoch nicht an, ob sie die Salzsäure unter gewöhnlichem Druck oder im Rohr einwirken liessen.

durch neuerliche Einwirkung von Jodwasserstoff sich in dieselbe überführen liessen, die als Zwischenproduct der Reaction zu gewärtigende Methylnormetahemipinsäure in Händen hatte. Leider reichte mein Material nicht hin, um neben der Normetahemipinsäure auch jene Säure zu isoliren. Fractionirungsversuche, die ich mit einem, allerdings geringen Theile des intermediären Productes unter Anwendung von Wasser, verdünntem Alkohol, Äther, einem Gemisch von Alkohol und Benzol, sowie Salzsäure als Lösungsmittel unternahm, hatten zu keinem Körper von constantem Schmelzpunkt geführt, und da ich keine genügende Menge Substanz mehr zur Verfügung hatte, musste ich weitere Versuche in dieser Richtung aufgeben.

Aus dem Angeführten ist jedenfalls zu ersehen, dass Protocatechusäure bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Metahemipinsäure unter gewöhnlichem Druck nicht oder mindestens in ganz unbedeutender Menge entsteht und die Normetahemipinsäure als Endproduct der Reaction anzusprechen ist.

Normetahemipinsäure. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Substanz nahm im Exsiccator an Gewicht nicht ab. Sie wurde hierauf im Trockenkasten auf 100° erhitzt, ohne auch hiebei ihr Gewicht zu ändern.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche der Formel der Säure + ein Molekül Krystallwasser entsprechen.

0·1981 *g* Substanz gaben 0·3250 *g* Kohlensäure und 0·0655 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_6$, H_2O
C	44·74	44·44
H	3·67	3·70.

Die Abspaltung des Krystallwassers, welches unter gewöhnlichem Druck bei 100° nicht entweicht, gelang durch Erhitzen der Substanz auf 100° im Vacuum über Chlorcalcium. Die Substanz nahm bei dieser Behandlung langsam an Gewicht ab; nach circa 40stündigem Erhitzen war Gewichtsconstanz erreicht.

0·2078 *g* Substanz verloren, im Vacuum auf 100° erhitzt, 0·0175 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_6, H_2O$
H_2O	8·42	8·33.

Die Verbrennung der auf diese Weise behandelten Säure lieferte der wasserfreien Säure entsprechende Zahlen:

0·1905 *g* Substanz gaben 0·3415 *g* Kohlensäure und 0·0522 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_6$
C	48·88	48·49
H	3·05	3·03.

Die Normetahemipinsäure löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, sowohl in der Kälte als in der Wärme. Bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung kann sie daraus in charakteristischen, glänzenden, spröden Prismen erhalten werden, welche, laut vorstehenden Analysen, ein Molekül Krystallwasser enthalten.

Herr Prof. v. Lang hatte die Güte, die Messung derselben auszuführen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen respectvollen Dank abstatte.

„Krystallsystem: rhombisch.

Elemente: $a:b:c = 1:08837:0·5879$.

Beobachtete Flächen: (100), (010), (001), (111).

Der Habitus der Krystalle ist bedingt durch die mehr oder weniger starke Entwicklung der drei Endflächen.

Spaltbarkeit ausgezeichnet parallel den Flächen (010).“

Schwerer als in Wasser und Alkohol löst sich die Säure in Äther. Ausserordentlich leicht wird sie schon in der Kälte von Aceton aufgenommen, aus welchem Lösungsmittel sie, nach frei-

willigem Verdunsten desselben, in hübschen Nadeln auskrystallisirt. In Ligroin ist sie unlöslich, sehr schwer löslich in Benzol Aus heiss gesättigter salzsaurer Lösung fällt sie in Krystallen aus, die wesentlich aus scharf begrenzten, grossentheils sechseckigen Plättchen bestehen, worunter sich auch kurze Nadeln befinden. Letzteres Lösungsmittel eignet sich gut zum Umkrystallisiren der Substanz.

Beim Erhitzen in der Capillare zeigt sie folgendes Verhalten: Gegen 180° wird eine Spur eines gelblichen Sublimates bemerkbar, welches sich bei weiterem Erhitzen vermehrt und eine röthliche Färbung annimmt. Gleichzeitig beginnt die Substanz zu sintern. Bei 247·5° schmilzt sie scharf zu einer klaren, hellgelben Flüssigkeit.

Dieser Schmelzpunkt ist eigentlich derjenige des Anhydrids, da die Säure, worauf ich später zurückkommen werde, schon bei einer Temperatur von circa 110°, ohne zu schmelzen, allmälig in das Anhydrid überzugehen beginnt.

Das Verhalten der Säure gegen Metallsalzlösungen beobachtete ich an einer wässerigen Lösung derselben, welche ein Procent krystallwasserhältiger Säure enthielt.

Eisenchlorid in sehr verdünnter Lösung gibt die für alle den Protocatechusäurerest $C_6H_3(C—)(OH)(OH)$ enthaltende Körper charakteristische,[1] smaragdgrüne Färbung, welche auf Zusatz verdünnter Sodalösung successive in blau, violett und schliesslich roth umschlägt.

Bleizucker, und zwar ein Tropfen einer concentrirten Lösung, gibt einen flockigen, weissen Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder auflöst. Durch weiteren tropfenweisen Zusatz des Reagens entsteht eine mehr gelatinöse Fällung, welche durch Umschütteln nicht mehr in Lösung geht. Beim Kochen wird der Niederschlag krystallinisch und setzt sich auf dem Boden der Eprouvette ab.

Silbernitrat verursacht, in neutraler Lösung in der Kälte zugesetzt, keine Veränderung. Beim Erhitzen wird eine geringe, grauliche Trübung bemerkbar und nach längerem Stehen zeigt sich an der Wand der Eprouvette ein geringer Anflug von metalli-

---

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. XIII, S. 2381.

schem Silber. Die ammoniakalische Lösung wird hingegen, bereits in der Kälte, sofort reducirt.

Eine neutrale Lösung von Kupfersulfat wird durch Zusatz der Normetahemipinsäure schon in der Kälte grünlich gefärbt. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der Flüssigkeit rothes Kupferoxydul aus. Beim Kochen entsteht sofort der Niederschlag von Kupferoxydul.

Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt in der Kälte sofort einen gelblichweissen, voluminösen Niederschlag, welcher sich im Überschuss des Reagens nicht löst. Durch anhaltendes Erwärmen verändert sich der Niederschlag, indem er eine schmutzigbräunliche Färbung annimmt.

Quecksilberchlorid und Chlorbaryum geben weder in der Kälte, noch beim Kochen eine Fällung.

Als ich Normetahemipinsäure im Trockenkasten auf 110° erhitzte, um zu sehen, ob sie bei dieser Temperatur das Krystallwasser abgibt, bemerkte ich, dass der Gewichtsverlust bei dem für ein Molekül H_2O erwarteten Betrag nicht stehen blieb, sondern darüber hinaus langsam zunahm. Ich steigerte die Temperatur des Trockenkastens auf 150° und fand, dass die Säure dabei in kurzer Zeit quantitativ in ihr Anhydrid übergeht.

0·2308 *g* lufttrockene Substanz verloren, auf 150° erhitzt, 0·0395 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für den Verlust von 1 Molekül Krystallwasser + 1 Molekül Constitutionswasser
17·10	16·66.

Das auf diese Weise gewonnene Anhydrid lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·1913 *g* Substanz gaben 0·3745 *g* Kohlensäure und 0·0405 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_5$
C.....	53·39	53·33
H.....	2·35	2·22.

Das Anhydrid sublimirt in zarten, glänzenden, farblosen Nadeln, welche sich zu strahligen Aggregaten vereinigen. Der Beginn von Sublimation war im Trockenkasten schon bei einer Temperatur von 165° zu beobachten. Ich stellte keine grössere Menge des Sublimates dar, weil dabei der Verlust eines Theiles der Substanz nicht zu vermeiden ist und mir leider für meine Untersuchungen im Ganzen nur eine geringe Menge des kostbaren Materials zur Verfügung stand. Ich begnügte mich damit, so viel der Krystalle zu gewinnen, um damit eine Schmelzpunktbestimmung ausführen zu können, welche ergab, dass dieselben aus unverändertem Normetahemipinsäureanhydrid bestehen. Der Schmelzpunkt des Anhydrids ist, wie nach dem Voranstehenden selbstverständlich, mit dem an der Säure beobachteten identisch.

Saurer Äthylester. Zur Darstellung des sauren Äthylesters wurde Normetahemipinsäureanhydrid, welches durch Erhitzen von Normetahemipinsäure im Trockenkasten auf 150° bis zur Gewichtsconstanz erhalten worden war, 3 Stunden lang mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Die alkoholische Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Der in etwas gefärbten Nadeln hinterbliebene, rohe Ester zeigte bei recht schnellem Erhitzen den Schmelzpunkt 179 bis 180° unter gleichzeitigem lebhaften Aufschäumen. Ich krystallisirte den Ester aus Äther um, in welchem er schwerer löslich ist als in Alkohol. Einmaliges Auflösen und Einengen genügte, um ihn in vollkommen weissen, ganz kleinen, zu warzenförmigen Drusen vereinigten Säulchen zu gewinnen. Der Ester schmolz nun, ziemlich schnell erhitzt, unter gleichzeitigem, lebhaftem Aufschäumen, scharf bei 182°, welcher Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Äther unverändert blieb. Ich hebe den Umstand der ziemlich raschen Erhitzung bei der Schmelzpunktbestimmung hervor, weil der Ester sich je nach der Art der Erhitzens verschieden verhält, wie dies auch sonst bei vielen Sub-

stanzen, welche eine Zersetzung beim Erhitzen erleiden, beobachtet worden ist.

Bei äusserst langsamem Erhitzen beginnt die Substanz schon bei 174° zu sintern und schmilzt bereits bei 175°. Gleichzeitig zeigt sich in der Schmelze eine ruhige Gasentwicklung, welche bei fortgesetztem Erhitzen bis etwa 188° andauert. Wird die Wärmezufuhr nun unterbrochen, so erstarrt die Schmelze krystallinisch; der krystallinische Rückstand beginnt, von Neuem erhitzt, bei 228° zusammenzufliessen und ist erst bei 236° vollständig zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen.

Die Analyse erwies die Reinheit des vorliegenden Körpers:

0·2170 *g* Substanz gaben 0·4204 *g* Kohlensäure und 0·0850 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C.....	52·83	53·09
H.....	4·35	4·42.

Der saure Normetahemipinsäureäthylester löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht beim Erwärmen. In Ligroin ist er sowohl in der Kälte, als auch beim Erwärmen nahezu unlöslich. Äusserst leicht, und zwar schon in der Kälte wird er von Aceton aufgenommen. Sehr schwer löst er sich in Benzol.

Die Lösungen des Esters röthen blaues Lackmuspapier. Er gibt die charakteristische grüne Farbenreaction mit Eisenchlorid. Neutrale Silberlösung wird durch eine Auflösung des Esters erst beim Kochen reducirt, ammoniakalische Lösung scheidet schon in der Kälte metallisches Silber aus.

Neutraler Äthylester. Wasserfreie Normetahemipinsäure und der Rest des sauren Esters wurden in absolutem Alkohol gelöst, trockene gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung durchgeleitet und die Lösung einen Tag lang stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterblieb der Ester zunächst als Syrup, welcher sehr bald zu einem Kuchen von äusserst feinen, etwas gefärbten Nadeln erstarrte, die bei 145—147° schmolzen. Der rohe Ester wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit äusserst verdünnter Kalilauge geschüttelt und hierauf der Äther

freiwillig verdunsten gelassen. Der Ester krystallisirte in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 148·5—149·5, die sich an der Wand des Gefässes unter Bildung blumenkohlartiger Gebilde völlig hinaufgezogen hatten. Das Effloresciren und die allzu grosse Löslichkeit in Äther machen das Umkrystallisiren des Esters aus diesem Mittel unvortheilhaft.

In verdünntem Alkohol ist er ebenfalls sehr leicht löslich und zeigt dessgleichen die Eigenschaft des Efflorescirens.

In Ligroin ist er auch beim Kochen unlöslich. In kaltem Benzol löste er sich und krystallisirte daraus in Nadeln, die indessen hartnäckig gefärbt blieben.

Nachdem ich mich durch einen vorhergehenden Versuch überzeugt hatte, dass der Ester durch Wasser selbst beim Aufkochen nicht verseift wird und die Löslichkeitsverhältnisse sich hier sehr günstig erwiesen, wendete ich schliesslich dieses Mittel zum Umkrystallisiren des Esters an. Beim Lösen in heissem Wasser sammelte sich der Rest der ihm noch anhaftenden Schmiere in Gestalt von Öltröpfchen an der Oberfläche der Flüssigkeit und wurde auf diese Weise leicht entfernt. Beim Abkühlen der Lösung krystallisirte der Ester in ausnehmend schönen, glänzenden, gestreiften Nadeln aus, welche die Länge von mehreren Centimetern erreichten und vollkommen farblos waren. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 152°; derselbe zeigte sich nach nochmaligem Umkrystallisiren der Substanz unverändert.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2059 *g* Substanz gaben 0·4300 *g* Kohlensäure und 0·0992 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$
C.....	56·96	56·69
H.....	5·35	5·51.

Der neutrale Normetahemipinsäureäthylester gibt gleich der freien Säure und dem sauren Ester die typische grüne Farbenreaction mit Eisenchlorid. Neutrale Silbernitratlösung reducirt er erst beim Kochen, ammoniakalische sofort schon in der Kälte.

Über einige Derivate des Paraphenylbenzophenons

von

Gustav Koller.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien.

Im Jahre 1882 wurden von G. Goldschmiedt[1] einige neue Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Benzylchlorid und höhere aromatische Kohlenwasserstoffe dargestellt. Bei Anwendung von Diphenyl entstehen hiebei zwei isomere Benzyldiphenyle, von welchen eines sicher eine Para-, das zweite wahrscheinlich eine Orthoverbindung ist. Der Beweis für die Parastellung wurde durch die Oxydation des neuen Kohlenwasserstoffes erbracht, der hiebei zunächst in ein neues Keton, das Paraphenylbenzophenon, und dann in die bekannte Parabenzoylbenzoesäure übergeht.

Ich habe nach der Vorschrift von G. Goldschmiedt eine grössere Quantität des Paraphenylbenzophenons dargestellt und dasselbe eingehender untersucht.

Paraphenylbenzophenoxim.

Drei Gewichtstheile Parabenzophenon wurden nach der Vorschrift von Auwers in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen Lösung von zwei Theilen salzsaurem Hydroxylamin und fünf Theilen Kalilauge zusammengebracht. Ein Theil des gelösten Ketones fällt hiebei aus und löst sich erst in der Wärme nach Zusatz von Alkohol wieder auf. Die Mischung wurde 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dann der grösste Theil des Alkohols

[1] Monatshefte, Bd. II, S. 437.

abgetrieben und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Der sich bildende weisse Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält weisse, nadelförmige Krystalle, die bei 193—194° schmelzen.

Bei der Analyse ergaben:

0·187 *g* Substanz 0·5728 *g* Kohlensäure und 0·1003 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{15}NO$
C.....	83·42%	83·52%
H.....	5·95	5·45.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0·306 *g* Substanz bei 17° C. und 752° Barometerstand 13·75 cm^3 Stickstoffgas, d. i. in 100 Theilen:

Gefunden N = 5·16%, berechnet N = 5·11% für $C_{19}H_{15}NO$.

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel

$$C_6H_5—CHNO—C_6H_4—C_6H_5.$$

Diese Verbindung, die Paraphenylbenzophenoxim genannt werden kann, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Äther. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schwach violetter Farbe, die beim Erhitzen ins bräunlich-violette übergeht. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Um das der Theorie nach vorauszusehende stereochemisch isomere Oxim zu isoliren, wurden folgende Versuche angestellt:

I. Das Oxim wurde mit Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin im Rohre sechs Stunden lang auf 160° erhitzt.[1]

II. Das Oxim wurde bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Keton in alkalischer Lösung gewonnen. Das Reactionsproduct wurde einmal aus Benzol, das zweitemal aus Äther und das drittemal aus Alkohol umkrystallisirt. Endlich versuchte man das in Eisessig gelöste Reactions-

[1] V. Meyer, Berl. Ber., Bd. XXI, S. 795.

product durch langsame Hinzugabe von Wasser in Fractionen auszufällen.[1]

III. In die Lösung des Oxims in Eisessig wurde unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet und die Lösung durch 60 Stunden sich selbst überlassen.[2]

Alle diese Versuche blieben ohne positiven Erfolg, d. h. es konnte keine isomere Verbindung mit constantem Schmelzpunkte dargestellt werden. Jedesmal aber wurden Fractionen mit unregelmässigen Schmelzpunkten (181—186°) gewonnen, die eine isomere Verbindung zu enthalten schienen und die stets bei circa 165° sinterten. Durch öfteres Umkrystallisiren schienen diese Fractionen langsam in das Oxim vom Schmelzpunkte bei 193° überzugehen, so dass es selbst nach mehrwöchentlichem Umkrystallisiren nicht gelingen wollte, constante Schmelzpunkte zu erhalten. Diese Fractionen wurden der Beckmann'schen Umlagerung unterworfen, ergaben aber dasselbe Umlagerungsproduct wie das ursprüngliche Oxim (Schmelzpunkt 193°).

Umwandlung des Paraphenylbenzophenoxims in das isomere Säureanilid.

Nach der von Beckmann angegebenen Methode wurden 2 *g* Oxim unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid in Eisessig gelöst und in die Lösung getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde dann in eine Glasröhre eingeschlossen und 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystalle aus, die bei 224° schmolzen, nachdem sie gewaschen und mehrmals mit Alkohol ausgekocht worden waren.

Bei der Verbrennung ergaben:

0·2198 *g* Substanz 0·6695 *g* Kohlensäure und 0·1155 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{15}NO$
C	83·08%	83·52%
H	5·84	5·45.

---

[1] A. Hantzsch, Berl. Ber., Bd. XXIII, S. 2325.

[2] V. Meyer, Berl. Ber., Bd. XXI, S. 795.

Der neue Körper ist in Alkohol und Äther nahezu unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte mit lichtgelber Farbe, die beim Erwärmen in eine rosa Farbe übergeht und zuletzt bräunlichgelb wird.

Bei weiteren 2 *g* Oxim wurde die mit Salzsäure gesättigte essigsaure Lösung nicht in der verschlossenen Röhre erhitzt, sondern bei gewöhnlicher Temperatur durch 48 Stunden sich selbst überlassen. Auch in diesem Falle trat Krystallisation ein, und die Ausbeute war sogar besser als im vorhergehenden Falle.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0·6456 *g* Substanz bei 14° C. und 760° Barometerstand 28 cm^3 Stickstoffgas, d. i. in 100 Theilen:

Gefunden N = 5·1%, berechnet N = 5·1% für $C_{19}H_{15}NO$.

Beim Einleiten des Salzsäuregases in die essigsaure Lösung erwärmt sich dieselbe. Verhindert man diese Erwärmung durch Eiskühlung und lässt dann die Lösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man, wie bereits früher erwähnt wurde, ein Reactionsproduct, das seiner Hauptmenge nach bei 181—186° schmilzt, während die Bildung von isomerem Säureanilid nur nebenbei, und zwar in sehr geringer Menge vor sich geht.

Eine weitere Partie Oxim wurde in der von Hantzsch angegebenen Weise[1] in absolutem Äther gelöst und in einer Kältemischung mit Phosphorpentachlorid behandelt. Die Lösung, über Nacht sich selbst überlassen, zog allmälig Wasser an, wobei das Phosphorpentachlorid langsam zersetzt wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt und abdunsten gelassen. Der Rückstand stellte ein scheinbar homogenes Product dar, das bei 215—216° schmolz und dessen Schmelzpunkt auch durch öfteres Umkrystallisiren nicht erhöht werden konnte. Um zu untersuchen, ob diese Verbindung verunreinigtes Säureanilid vom Schmelzpunkte 223° sei, wurde, sowie bei obigem Producte, die hydrolytische Spaltung nach den Angaben von

[1] A. Hantzsch, Berl. Ber., Bd. XXIV, S. 13.

A. Hantzsch[1] vorgenommen. Es wurden aber in beiden Fällen dieselben Spaltungsproducte erhalten.

Spaltung des Säureanilides.

Ein Theil Säureanilid wurde mit circa der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure 6 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 160° erhitzt. Die salzsaure Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Lösung zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 219°.

Um eine Bestätigung der Annahme zu erhalten, dass diese Verbindung Paraphenylbenzoesäure

$$C_6H_5-C_6H_4-COOH$$

(Schmelzpunkt 218—219°) sei, wurde mit Kalk erhitzt und das erwartete Diphenyl thatsächlich als Zersetzungsproduct nachgewiesen.

Das Filtrat wurde mit festem kohlensauren Natron neutralisirt, wobei in geringer Menge seidenglänzende Krystalle einer basischen Substanz ausfielen, die sich an der Luft bräunten und trotz mehrmaligen Umkrystallisirens nur eine Schmelzlinie (54° bis 65°) zeigten.[2] In Folge der geringen Menge dieser Ausscheidung konnte keine weitere Untersuchung damit angestellt werden.

Die alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung abgedampft und die Anwesenheit von Anilin nachgewiesen durch die Gelbfärbung eines Fichtenspanes und durch das charakteristische Verhalten gegen Chlorkalklösung, Schwefelsäure und Kaliumchromat, sowie durch das gegen Bleisuperoxyd.

Das Resultat der Spaltung war bei beiden oben genannten Producten (Schmelzpunkt 224° und 216°) das gleiche, und man muss daher annehmen, dass dem gemeinsamen Ausgangsproducte, d. i. dem Oxime (Schmelzpunkt 193°) die Configuration

[1] Berl. Ber., Bd. XXIV, S. 13.

[2] Das aus dem isomeren Oxime bei dieser Reaction zu erwartende Paraphenylanilin schmilzt nach den Angaben von Schultz, Ann. B. 174 S. 212, und von Osten, Berl. Ber., Bd. VII. S. 170, bei 48—49°.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle HO.N}{\|}}{C}-C_6H_4-C_6H_5 \end{array}$$

zukommt. Es stehen demnach die Hydroxylgruppe und das nicht substituirte Phenyl in Nachbarstellung. Nach der Theorie von A. Hantzsch und A. Werner[1] liegt also die stabile Modification oder die α-Form des Paraphenylbenzophenoxims vor.

Benzoyläther des α-Paraphenylbenzophenoxims.

Ein Theil Oxim wurde mit anderthalb Theilen Benzoylchlorid verrieben und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, als noch Salzsäuregas entwich. Das Reactionsproduct wurde mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen, um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, und die wässerige Lösung mit dem darin suspendirten Niederschlage mit Äther ausgeschüttelt. Dadurch wurde das unangegriffene Oxim entfernt. Der weisse Rückstand löste sich nur in sehr viel Alkohol auf und fiel in feinen weissen Nadeln aus der Lösung aus. Die Krystalle schmelzen bei 193° und zeigen, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, die Reactionen des Oxims.

Bei der Verbrennung ergaben:

0·2225 *g* Substanz 0·6708 *g* Kohlensäure und 0·1055 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{19}NO_2$
C.....	82·29%	82·75%
H.....	5·26	5·04.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0·3421 *g* Substanz bei 16° C. und 750° Barometerstand 10·75 cm^3 Stickstoffgas, d. i. in 100 Theilen:

Gefunden N = 3·6%, berechnet N = 3·71% für $C_{26}H_{19}NO_2$.

Das Reactionsproduct besteht demnach aus dem Benzoyläther des Paraphenylbenzophenoxims und besitzt folgende Constitutionsformel:

[1] Berl. Ber., XXIV, S. 13.

$$C_6H_5-C_6H_4-\underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{C}=NO-COC_6H_5$$

Hydrazinverbindung des Paraphenylbenzophenons.

Ein Theil Paraphenylbenzophenon wurde in alkoholischer Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig mit der gleichen Menge Phenylhydrazin 20 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Der Alkohol wurde hierauf zur Hälfte abgetrieben. Beim Erkalten fiel eine schmierige, seidenglänzende Masse von rothbrauner Farbe aus. Um dieselbe vollständig von Essigsäure zu befreien, wurde sie in Alkohol gelöst und die Lösung in viel Wasser gegossen. Es fallen weissgelbe Flocken aus, die getrocknet und dann mit verdünntem Alkohol ausgekocht wurden. Ein Theil löst sich und färbt den Alkohol roth. Nach wiederholtem Extrahiren des immer heller werdenden Niederschlages gelingt es, denselben durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in gelben Nadeln zu erhalten.

Mit den Extracten fällt eine dunkelrothe amorphe Masse aus, die nicht näher untersucht wurde.

Bei der Analyse ergaben:

0·2673 *g* Substanz 0·843 *g* Kohlensäure und 0·139 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{20}N_2$
C.....	86·04%	86·29%
H.....	5·76	5·74.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0·3104 *g* Substanz bei 15° C. und 742° Barometerstand 21·5 cm^3 Stickstoffgas, d. i. in 100 Theilen:

Gefunden N = 7·9%, berechnet N = 8·0% für $C_{25}H_{20}N_2$.

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel

$$C_6H_5-C_6H_4-\overset{\substack{C_6H_5\\ |}}{C}=N-NH-C_6H_5$$

Diese Hydrazinverbindung des Paraphenylbenzophenons ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Äther. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, färbt sie dieselbe grün und in der Hitze gelb. Der Schmelzpunkt liegt bei 144°. Die Ausbeute ist weit ungünstiger als bei Bildung des Oxims.

Reduction des Paraphenylbenzophenoxims.

4 *g* Oxim wurden in 250 cm^3 Alkohol gelöst und bei einer Temperatur von 50—60° successive mit 100 *g* $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam behandelt. Dabei wurde die Flüssigkeit durch geringen, aber stetigen Zusatz von Eisessig schwach sauer erhalten. Das Reactionsproduct wurde in viel Wasser gegossen. Um Krystalle zu erhalten, wurde die wässerige Lösung so lange erhitzt, bis sich die Ausscheidung wieder aufgelöst hatte. Beim Erkalten fielen feine weisse Nadeln aus, die gewaschen und getrocknet bei 161° schmolzen.

Bei der Verbrennung ergaben:

0·2083 *g* Substanz 0·6030 *g* Kohlensäure und 0·1320 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_2$
C	78·92%	78·99%
H	7·0	6·6.

Es war demnach das erwartete essigsaure Salz der Aminbase.

$$C_6H_5—C_6H_4—\underset{NH_2CH_3COOH}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}—C_6H_5$$

Das Salz ist löslich in ziemlich viel heissem Wasser, sowie leicht löslich in Alkohol und Äther. In Schwefelsäure gelöst, zeigt es die gleichen Eigenschaften wie die freie Base, d. h. es färbt kalte Schwefelsäure intensiv violett, heisse bordeauxroth und macht die Lösung auch schon in dünnen Schichten undurchsichtig.

Darstellung der freien Aminbase.

Das essigsaure Salz wurde in heissem Wasser gelöst und mit Kalilauge zersetzt. Die Base fiel aus und ging beim Ausschütteln mit Äther in die ätherische Lösung. Dieselbe wurde mit Atzkali getrocknet und im Vacuum eingeengt, Dabei krystallisirt die Base in feinen weissen Nadeln aus, die bei 77° schmelzen.

Bei der Verbrennung ergaben:

0·1988 *g* Substanz 0·6398 *g* Kohlensäure und 0·1230 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{17}N$
C.....	87·76%	88·03%
H.....	6·87	6·56.

Die der Verbindung zukommende Formel ist

$$C_6H_5-C_6H_4-\overset{H}{\underset{NH_2}{C}}-C_6H_5$$

Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Farbenreactionen mit concentrirter Schwefelsäure wurden bereits erwähnt. Die Ausbeute aus dem Oxim ist nahezu quantitativ.

Das salzsaure Salz der Base.

In die ätherische Lösung der freien Base wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das salzsaure Salz fiel dabei in weissen Nadeln aus, die unter Bräunung der Schmelze bei 252° schmelzen. Das trockene Salz, mit salpetersaurem Silber auf seinen Chlorgehalt geprüft, ergab in 0·4112 *g* Substanz

0·04854 *g* Chlor (0·1975 *g* Chlorsilber), d. i. in 100 Theilen:

Gefunden Cl = 11·89%, berechnet Cl = 11·98% für $C_{19}H_{18}NCl$.

Das Salz löst sich in viel heissem Wasser. In Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit einem leisen Anfluge von violetter Farbe. Beim Erhitzen zeigt es die Reaction der freien Base. Die bordeauxrothe Farbe geht aber nach einiger Zeit in eine blauschwarze über.

Das salpetersaure Salz der Base.

Aus den heissen Mutterlaugen, die sich bei der Chlorbestimmung ergaben, fiel beim Erkalten das salpetersaure Salz in weissen Nadeln aus, die bei 211° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen.

Bei der Verbrennung ergaben:

0·2361 *g* Substanz 0·6138 *g* Kohlensäure und 0·1248 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{17}NHNO_3$
C.....	70·9%	70·8 %
H.....	5·87	5·59.

Das Salz ist, sowie die salzsaure Verbindung löslich in viel heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol und Äther. In kalter Schwefelsäure löst es sich mit bernsteingelber Farbe auf. Beim Erhitzen zeigt es das Verhalten der freien Base.

Das Platindoppelsalz.

Das salzsaure Salz wurde in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Platinchlorid versetzt. Beim Einengen fällt das gebildete Doppelsalz in gelben Nadeln aus, die bei 191° schmelzen und eine grüne Schmelze geben. Um den Wassergehalt zu ermitteln, wurde die lufttrockene Substanz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Gewichtsabnahme betrug 7·4% und entspricht einem Gehalt von 4 Molekülen Krystallwasser.

Bei der Analyse ergaben:

0·3800 *g* Substanz 0·6825 *g* Kohlensäure und 0·1305 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{38}H_{36}N_2PtCl_6$
C.....	48·9 %	49·1 %
H.....	3·82	3·88.

Die Formel für die lufttrockene Verbindung ist also

$$2\left\{\begin{matrix} & & H & \\ C_6H_5-C_6H_4- & & C & -C_6H_5 \\ & & | & \\ & & NH_2-HCl & \end{matrix}\right\} PtCl_4 + 4H_2O.$$

Über die Darstellung der Homologen des Chinins

von

Ed. Lippmann.

Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof.
E. Lippmann in Wien.

Durch Erhitzen von Chlor und Jodhydrat des Methylanilins auf den Schmelzpunkt des Bleies gelang es bekanntlich A. W. v. Hofmann zuerst, das Anilin in Toluidin überzuführen. Ladenburg wendete eine ähnliche Methode zur Darstellung der Homologen des Pyridins an, indem er Alkylpyridiniumjodüre auf etwa 300° C. erhitzte. Claus und Mahlmann[1] behandeln die Jodalkylverbindungen des Chinins mit Kalilauge oder Barytwasser in der Wärme und erhalten auf diese Weise Methylchinin.

Als ich nach dieser letzteren Methode eine grössere Menge dieser Chinabase darstellen wollte, fand ich die Angaben von Claus und Mahlmann bestätigt. Leider liess die Ausbeute sehr zu wünschen übrig, da sich ein grosser Theil des Jodids der Einwirkung der Lauge entzieht und in der Lösung unverändert zurückbleibt. Ob durch Erhitzen unter Druck auf höhere Temperaturen das Erträgniss dieser Reaction gesteigert wird, soll versucht werden. Durch Ausschütteln mit Äther konnte ich nur geringe Mengen des Methylchinins erhalten, gleichgiltig ob mit verdünnter oder concentrirter Lauge kürzere oder längere Zeit erhitzt wird. Da das Molekül des Methylchinidiniumhydroxyds labiler erscheint als jenes des entsprechenden Jodids, so schien eine Umlagerung der ersteren Verbindung mehr Aussicht auf Erfolg zu haben. Durch Entjodung mittelst Silberoxyd wurde

[1] Berichte, 14.

das Ammoniumjodid in wässeriger Lösung in das entsprechende Hydroxyd überführt und dieses mit wässeriger Natronlauge unter Druck auf 140° C. erhitzt.

Hiebei bildet sich unter Wasserverlust Methylchinin:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2CH_3HO = H_2O + C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2.$$

Ob nun hier die Lauge wesentlich oder ob die Ammoniumbase für sich erhitzt dieselbe Umlagerung zeigt, soll weiteren Versuchen zur Entscheidung vorbehalten werden.

Zur Ausführung obiger Reaction wurde eine heisse wässerige Lösung des Jodids[1] mit überschüssigem Silberoxyd bis zur vollständigen Entjodung gekocht, filtrirt, etwas eingeengt und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Hiebei fällt das in Nadeln krystallisirende, in kaltem Wasser schwer lösliche Sulfat. Dieses wurde abgesaugt, auf einer Thonplatte getrocknet und mit überschüssiger Natronlauge unter Druck auf 140° C. erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei eine reichliche Menge Methylchinin in Lösung ging.

Der wässerige Rückstand gab, mit Kalihydrat versetzt, keine Ausscheidung von unverändertem Jodid, während die ätherische Lösung ein mehr oder weniger gelb gefärbtes Öl hinterliess, welches alle ihm von Claus und Mahlmann zugeschriebenen Eigenschaften zeigte. Zur Identificirung wurde das Chloroplatinat, ein tiefgelb gefärbtes krystallinisches Salz dargestellt, welches, nachdem es mit verdünnter Salzsäure gewaschen, abgesaugt, lufttrocken analysirt wurde.

0·3579 *g* der wasserhältigen Verbindung verloren bei 110° C. 0·0175 *g* Wasser.

0·3404 *g* wasserfreier Substanz hinterliessen geglüht 0·0883 *g* Platin.

0·3356 *g* bei 107° C. getrockneter Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·4141 *g* Kohlensäure und 0·1232 *g* Wasser.

---

[1] Eine Jodbestimmung ergab 27·4% Jod, während die Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2CH_3J$ 27·25% verlangt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2PtCl_6H_2+2H_2O$
H_2O	4·88	4·6.

Die mit der getrockneten Substanz ausgeführten Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2PtCl_6H_2$
C	33·65	33·71
H	4·0	3·74
Pt	25·94	26·01.

Eine eingehende Untersuchung des Methylchinins, sowie die Anwendung dieser Methode zur Darstellung der Homologen von China, Chinolin, Pyridinbasen bleibt hiermit vorbehalten.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. VIII. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XIX. SITZUNG VOM 8. OCTOBER 1891.

Der Vicepräsident der Akademie, Herr Hofrath Dr. J. Stefan, führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei Wiederaufnahme der akademischen Sitzungen und insbesondere das neu eingetretene Mitglied Herrn Prof. Dr. Sigmund Exner.

Hierauf gedenkt der Vorsitzende der Verluste, welche diese Classe im Laufe der akademischen Ferien, und zwar durch das Ableben des wirklichen Mitgliedes Hofrath und emerit. Prof. Dr. Josef Petzval am 17. September und des correspondirenden Mitgliedes Hofrath Prof. Dr. Karl Wedl in Wien am 21. September d. J. erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diese Verluste durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Zugleich macht der Vorsitzende die Mittheilung, dass der verewigte Herr Hofrath Wedl in Würdigung der Bestrebungen dieser Classe, welcher er seit 1849 als ein correspondirendes Mitglied angehörte, derselben sein gesammtes Vermögen im Betrage von beiläufig Einhunderttausend Gulden testamentarisch legirt hat; von dem Erträgnisse desselben werden zunächst drei Leibrenten an Verwandte zu bezahlen sein, welche etwas mehr als die Hälfte des Erträgnisses in Anspruch nehmen, während der Rest der Classe für Unterstützung wissenschaftlicher Arbeiten verfügbar bleibt. Nach Erlöschen der Leibrenten bleibt das gesammte Erträgniss zu gleichem Zwecke zur Verfügung der Classe.

Der Secretär legt die im Laufe der Ferien erschienenen akademischen Publicationen vor, und zwar:

Den 41. Jahrgang des Almanachs der kaiserlichen Akademie für das Jahr 1891; ferner von den

Sitzungsberichten der Classe, Jahrgang 1891, Bd. 100: Abtheilung I, Heft V—VII (Mai—Juli); Abtheilung II. a, Heft III (März), IV (April) und V (Mai); Abtheilung II. b, Heft V—VI (Mai—Juni); Abtheilung III (Heft I—IV) und die

Monatshefte für Chemie, Jahrgang 1891, Bd. 12: Heft VI (Juni), VII (Juli) und VIII (August).

Für die Wahl zu Mitgliedern sprechen ihren Dank aus, und zwar:

Herr Oberbergrath und Chefgeologe an der k. k. geologischen Reichsanstalt in Wien Dr. E. Mojsisovics v. Mojsvár und Prof. Dr. Sigmund Exner in Wien für ihre Wahl zu wirklichen Mitgliedern der kaiserlichen Akademie, ferner Hofrath Prof. Dr. Th. Meynert und Prof. Dr. C. Grobben in Wien für ihre Wahl zu inländischen correspondirenden Mitgliedern dieser Classe.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz dankt für die ihm zum Zwecke eines mehrmonatlichen Aufenthaltes am botanischen Garten und Institute zu Buitenzorg auf Java von der Akademie bewilligte Subvention.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der niederösterreichischen Statthalterei vorgelegten Tabellen über die in der Winterperiode 1890/91 am Donaustrome im Gebiete des Kronlandes Niederösterreich und am Wiener Donaucanale stattgehabten Eisverhältnisse.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus übermittelt die Pflichtexemplare seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: „Die Halocypriden des atlantischen Oceans und Mittelmeeres“. (Mit 26 Tafeln.)

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung: „Über die inneren Kräfte von Flüssigkeiten und Gasen“.

Herr Dr. H. Pitsch, k. k. Gymnasiallehrer in Böhm.-Leipa, übersendet eine Abhandlung: „Über Achromasie".

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, übersendet folgende vorläufige Mittheilung über „Neue Gallmilben" (Fortsetzung).

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Prof. K. Schober an der k. k. Staats-Oberrealschule in Innsbruck vor, betitelt: „Zur Polarentheorie der Kegelschnitte".

Der Secretär theilt mit, dass das Manuscript des von ihm bearbeiteten IV. Theiles der in der Sitzung vom 8. Jänner für die Denkschriften bestimmten „Beiträge zur geologischen Kenntniss des östlichen Afrika" nun unter dem Titel: „Die Brüche des östlichen Afrika" druckfertig vorliegt.

Ferner macht der Secretär folgende Mittheilung:

Die wissenschaftlichen Untersuchungen im östlichen Mittelmeere, welche in diesem Sommer wie im Vorjahre von S. M. Schiff Pola (Commandant Linienschiffscapitän Mörth) ausgeführt worden sind, haben zur Auffindung einer Strecke geführt, welche tiefer ist als alle bisher gelotheten Theile des Mittelmeeres. Nach einem Berichte, welchen Prof. Luksch an den Leiter der wissenschaftlichen Arbeiten Hofrath Steindachner gerichtet hat, beträgt diese grösste Tiefe 4400 *m* und liegt in 35° 44′ 20″ n. Br. und 21° 44′ 50″ ö. L., südwestlich von der Insel Cerigo. Die grösste früher bekannte Tiefe war von dem italienischen Schiffe Washington (Capitän Magnaghi) beiläufig in derselben Breite, doch viel weiter im Westen mit 4000 *m* gelothet worden.

Herr Prof. Dr. Adamkiewicz hält einen Vortrag über die Resultate seiner Untersuchungen über den Hirndruck und demonstrirt im Anschlusse daran seine Tafeln zur Orientirung an der Gehirnoberfläche des lebenden Menschen.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Carey Lea M., Papers on Allotropic Forms of Silver. (With 7 Plates.) (From the American Journal of Sciences, Vol. XXXVII—XLI.) Philadelphia 1889—1891; 8°.

Fresenius, C. R., Chemische Untersuchung der Trink- oder Bergquelle des königl. Bades Bertrich. Im Auftrage der königl. Regierung zu Coblenz ausgeführt unter Mitwirkung von E. Hintz. Wiesbaden 1891; 8°. — Analyse des Julianenbrunnens und des Georgenbrunnens im fürstlichen Bade Eilsen. Nebst einem Anhang: Analyse des Eilser Badeschlammes, von R. Fittig. Wiesbaden, 1891; 8°.

Godwin-Austen, H. K., Land and Freshwater Mollusca of India, including South Arabia, Baluchistan, Afghanistan, Kashmir, Nepal, Burmah, Pegu, Tenasserim, Malay Peninsula, Ceylon and other Islands of the Indian Ocean. Supplementary to Messrs. Theobald and Hanley's: Conchologia Indica. Part I (February 1881) till Part VI (April 1888). London, 1882—1888; 8°. — (With 62 Plates.) London, 1882 — 1888; 4°.

Lieben, Ad., Rede zum Gedächtniss an Ludwig Barth v. Barthenau, k. k. Hofrath und Universitäts-Professor in Wien. Gehalten im Namen der philosophischen Facultät am 25. April 1891 in der k. k. Universität Wien. Wien, 1891, 8°.

Plechawski, E., Die mitteleuropäische Zeit nebst den angrenzenden Stundenzonen. Eine Kartenskizze. Wien, 1891; gr. Folio.

Scherzer, C. v., Der wirthschaftliche Verkehr der Gegenwart. Nach den neuesten und zuverlässigsten Quellen dargestellt, unter Mitwirkung von E. Bratassevic. Zugleich als Ergänzungsheft zu C. v. Scherzer's: Das wirthschaftliche Leben der Völker. Wien, 1891; 8°.

Über eine neue aus dem Pyridin erhaltene Base

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1891.)

Vor nicht ganz einem Jahre erhielt Lösekann[1] durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Formaldehyd einen eigenthümlichen Körper, dem er den Namen Chlormethylalkohol beilegte und der auch einige Zeit von der Firma „Merklin und Lösekann" in Hannover in den Handel gebracht wurde. Diese Verbindung, die in ihrem Verhalten grosse Ähnlichkeit mit den Alkylhalogenen hat, ist, wie dies Lösekann auch gleich nach seiner Entdeckung aussprach, ungemein reactionsfähig, besonders solchen Verbindungen gegenüber, die Alkohol- oder Ammoniakreste enthalten.

Wie ich bereits früher[2] einmal mitgetheilt habe, entstehen bei der Einwirkung von Chlormethylalkohol auf Harnstoffe die Methylen-Derivate derselben.

Es erschien mir nun einladend zu untersuchen, wie sich stickstoffhältige Kerne gegenüber dem Chlormethylalkohol verhalten würden und habe ich dieses Mal das Pyridin zum Ausgangspunkte der Untersuchung gewählt und ist es mir gelungen, ein Additionsprodukt desselben zu erhalten.

Im Folgenden sei nun ein Bild des Reactionsverlaufes gegeben, woran ich eine Beschreibung des entstandenen Productes schliessen will.

---

[1] Chem. Zeit., 14; 1408—1409.

[2] Monatshefte f. Chemie, XII, 89.

Pyridin und Chlormethylalkohol wirken sehr heftig aufeinander ein, so dass es bei raschem Eingiessen des letzteren sehr leicht vorkommen kann, dass ein Theil der Flüssigkeit aus dem Gefässe geschleudert wird.

Es ist desshalb nothwendig, durch sorgfältiges Kühlen die Reaction zu mässigen.

Schon beim Zusammenbringen mit den ersten Tropfen Chlormethylalkohol scheidet sich eine röthlichbraun gefärbte, dicke, ölige Flüssigkeit aus, die mit der zugesetzten Menge wächst, bis schliesslich die ganze Masse sich in einen dicken, dunkelroth gefärbten Syrup verwandelt hat, womit das Ende der Reaction erreicht ist. Es tritt dies ein, wenn man beiläufig das gleiche Gewicht Chlormethylalkohol zum Pyridin hinzugefügt hat.

Lässt man diesen Syrup längere Zeit in der Kälte stehen, so wird er krystallinisch, es gelingt jedoch nicht, die Krystalle zu isoliren und durch Umkrystallisiren zu reinigen, da sie ungemein hygroskopisch sind und bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur in halbwegs feuchter Luft wieder zerfliessen.

Zur Reinigung wurde das Reactionsproduct desshalb mit Alkohol vorerst etwas abgespült, hierauf in demselben gelöst, die Lösung abgedampft und der zurückbleibende Syrup in Wasser aufgenommen.

Aus dieser Lösung, liessen sich durch eine Reihe von Salzen, wie auch von Säuren schön krystallisirte Verbindungen ausscheiden, die zur Charakterisirung des entstandenen Körpers dienten.

Einige von ihnen will ich nachstehend beschreiben.

1. Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid.

Fügt man zu der oben erwähnten wässerigen Lösung Sublimatlösung hinzu, so entsteht sofort ein weisser, dichter Niederschlag, der sehr bald in die krystallinische Form übergeht.

Löst man diesen Niederschlag in heissem Wasser, so scheiden sich beim Erkalten glänzende, schwach röthlich gefärbte Blättchen ab, die auf der Saugpumpe filtrirt und mit Alkohol und Äther gut gewaschen wurden.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Werthe:

I. 0·4715 *g* Substanz gaben 0·2642 *g* HgS, entsprechend 0·22775 *g* Hg oder 48·30% Hg.

II. 0·5435 *g* Substanz gaben 0·3040 *g* HgS, entsprechend 0·26207 *g* Hg oder 48·21% Hg.

Nehmen wir nun an, es habe in der That eine Anlagerung von Chlormethylalkohol an das Pyridin stattgefunden, so hätte dieser Körper offenbar die Formel:

$$C_5H_5N.CH_2OH.Cl,$$

und die Formel der Doppelverbindung mit dem Sublimat müsste im einfachsten Falle sein:

$$C_5H_5N.CH_2.OHCl.HgCl_2.$$

Mit dieser Formel stehen auch wirklich die obigen Analysen im Einklang.

Denn es sind in 100 Theilen:

	I.	II.	Theorie für $C_5H_5NCH_2OHClHgCl_2$
Hg	48·30	48·21	48·02.

Diese Doppelverbindung mit Sublimat ist in kaltem Wasser schwer, in heissem aber ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 162° C.

2. Doppelverbindung mit Platinchlorid.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässerigen Lösung des Reactionsproductes erhält man einen gelben Niederschlag, der sich aus heissem Wasser gut umkrystallisiren lässt.

Eine Analyse lieferte folgenden Werth:

0·2974 *g* Substanz gaben 0·0915 *g* Pt.

Demnach sind in 100 Theilen:

	Gefunden	Theorie für $(C_5H_5NCH_2OHCl)_2PtCl_4$
Pt	30·76	30·99.

Das Platindoppelsalz bildet schön ausgebildete, gelbe, prismatische Krystalle, die sich in kaltem Wasser schwer, in heissem aber ziemlich leicht lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 216° C.

3. Verbindung mit Pikrinsäure.

Eine kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure wurde zur wässerigen Lösung der chlorwasserstoffsauren Verbindung hinzugegeben. Es entstand ein gelber Niederschlag, der filtrirt, gewaschen und in heissem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten schieden sich sehr schöne lange Prismen aus, die nochmals umkrystallisirt und dann zur Analyse verwendet wurden.

I. 0·523 *g* Substanz lieferten 0·1454 *g* H_2O und 0·821 *g* CO_2, entsprechend 0·01616 *g* H und 0·2239 *g* C.

II. 0·3308 *g* Substanz gaben 51 cm^3 feuchten Stickstoff bei 24° C. und 746 *mm* Barometerstand, entsprechend 0·056105 *g* N.

Es sind demnach in 100 Theilen:

	Gefunden	Theorie für $C_5H_5N.CH_2OH.C_6H_2(NO_2)_3O$
C	42·81	42·60
H	3·09	2·96
N	16·96	16·57
O (aus der Differenz)	37·14	37·87.

Der Schmelzpunkt des Pikrates liegt bei beiläufig 200° C.

4. Verbindung mit Salpetersäure.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde zur salzsauren Base, wie sie aus dem Chlormethylalkohol und dem Pyridin erhalten worden, solange Silbernitratlösung hinzugefügt, bis die Salzsäure genau ausgefällt war.

Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und zur so erhaltenen alkoholischen Lösung Äther im Überschuss zugesetzt. Die Flüssigkeit trübte sich anfangs milchig, bald aber schieden sich farblose, gut ausgebildete, prismatische Krystalle aus.

Eine mit diesen Krystallen vorgenommene Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·5565 *g* Substanz gaben 85 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 735 *mm* Barometerstand, entsprechend 0·09256 *g* N.

Demnach enthalten 100 Theile:

	Gefunden	Theorie für $C_5H_5N.CH_2OH.NO_3$
N	16·63	16·28.

5. Verbindung mit Schwefelsäure.

Eine Verbindung mit Schwefelsäure konnte nicht in Krystallgestalt erhalten werden. Es wurde zwar in analoger Weise wie beim Nitrat vorgegangen, allein auch durch Zusatz von Äther schied sich die Verbindung bloss in Form eines Syrups aus.

Ebenso resultatlos war ein Versuch, den Syrup durch Stehen im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure zum Krystallisiren zu bringen.

Aus den analytischen Resultaten aller dieser Verbindungen geht wohl hervor, dass der Körper, der beim Zusammenbringen von Pyridin mit Chlormethylalkohol entsteht, das durch directe Addition gebildete Chlorid einer quaternären Base ist.

Es ist mir zwar nicht gelungen, dieses chlorwasserstoffsaure Salz derart zu isoliren, respective so rein zu erhalten, wie es zu einer Analyse nöthig gewesen wäre, allein die durchaus sehr schön krystallisirenden Doppelverbindungen mit Sublimat, Platinchlorid etc. beweisen zur Genüge, dass es wirklich existirt. Die Formel desselben wäre dann, wie bereits früher erwähnt wurde:

$$C_5H_5N.CH_2OH.Cl.$$

Um die freie Base selbst darzustellen, wurde zur salzsauren Verbindung in wässeriger Lösung frisch bereitetes Silberoxyd gegeben und hierauf längere Zeit damit geschüttelt.

Die Flüssigkeit färbte sich dabei braun, und gleichzeitig trat der intensive Geruch des Pyridins auf, während die Wände des Gefässes sich mit einem Silberspiegel überzogen, der besonders beim längeren Stehen deutlich hervortrat. Es war also offenbar Zersetzung in die Componenten eingetreten.

Dies zeigte sich noch deutlicher, als eine filtrirte Probe im Vacuum verdunstet wurde. Es blieb nichts zurück als ein Beschlag von reducirtem Silber, herrührend von der Reduction des in Wasser etwas löslichen Silberoxydes durch den gebildeten Formaldehyd. Auch Kalilauge zersetzt das salzsaure Salz unter Braunfärbung in Formaldehyd und Pyridin. Jedenfalls geht die Zersetzung aber theilweise noch weiter, da sonst die Dunkelfärbung nicht recht gut zu erklären wäre. Eine Isolirung der freien Base gelang sonach nicht.

Die Constitution der salzsauren Base, die ja doch zuerst erhalten wird, glaube ich mir bloss in der Weise denken zu können, dass sich der Chlormethylalkohol an den Stickstoff des Pyridins anlagert, indem derselbe fünfwerthig wird. Man hat dann folgendes Formelbild:

CH
HC CH
HC CH
N
Cl CH_2O

Wird nun das Chlor durch das Silber herausgeholt, so wird Formaldehyd und Pyridin regenerirt. Man könnte sich die Constitution der Base dann nur so vorstellen:

CH
HC CH
HC CH
N
HO CH_2OH

und eine solche Verbindung müsste, wenn sie überhaupt existenzfähig wäre, doch nur eine sehr unbeständige sein.

Ich habe früher gesagt, ich könne mir die Constitution der salzsauren Base nur in der früher erwähnten Weise denken; dies muss noch näher begründet werden, was ich hiemit versuchen will.

Am deutlichsten spricht für die angegebene Constitution die Zersetzung des Körpers durch die Wärme. Als ich versuchte, das chlorwasserstoffsaure Salz der Base durch Destillation zu reinigen, trat vollständige Zersetzung ein.

Es entwickelte sich Formaldehyd, der sich theils durch seinen Geruch, theils durch seine Polymerisationsproducte nachweisen liess. In der Vorlage condensirte sich eine weisse, äusserst zerfliessliche Masse, die in Wasser gelöst wurde. Zu einem Theil der Lösung wurde überschüssige Sublimatlösung gesetzt, zu einem andern eine solche von Platinchlorid.

In beiden Fällen entstanden Niederschläge, die umkrystallisirt und analysirt wurden.

Hiebei bekam ich folgende Werthe:

a) Platindoppelsalz.

0·4577 *g* Substanz gaben 0·1582 *g* Platin oder 34·56%.

b) Quecksilberdoppelsalz.

0·3296 *g* Substanz gaben 0·231 *g* HgS, entsprechend 0·19913 *g* Hg oder 60·42%.

Diese Werthe unterscheiden sich nur sehr wenig von denen, die den entsprechenden Doppelsalzen des salzsauren Pyridins zukommen, denn diese verlangen:

a) 34·27% Pt und

b) 60·83% Hg.

Es zerfällt demnach die salzsaure Base bei der Destillation in Formaldehyd und salzsaures Pyridin.

Bei der Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat tritt eine ähnliche Zersetzung ein. Bringt man zur warmen Lösung der schwefelsauren Verbindung, der man überdies noch etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, Kaliumpermanganat, so entwickelt sich unter starkem Aufbrausen Kohlensäure, und gleichzeitig tritt der charakteristische Geruch des Pyridins auf. Die salzsaure Base ist zu diesem Versuche minder gut geeignet, da sich der Kohlensäure dann immer etwas Chlor beimischt.

Diese Reactionen scheinen wohl die angeführte Constitutionsformel zu rechtfertigen.

Diese auf vorstehend beschriebenem Wege erhaltene Base steht nicht vereinzelt da. Vor nicht allzulanger Zeit ist es nämlich dem italienischen Chemiker Coppola[1] gelungen durch Einwirkung von Glykolchlorhydrin auf Pyridin eine Base zu erhalten, die er Pyridinhydroxyaethylenammonium nannte. Demnach würde dem von mir dargestellten Körper, der aus dem Methylenchlorhydrin, als welches man den Chlormethylalkohol auffassen kann, entsteht, der Name Pyridinhydroxymethylenammonium zukommen.

Zum Schlusse will ich noch ganz kurz erwähnen, dass Chinolin und Chlormethylalkohol in ganz ähnlicher Weise, nur minder heftig aufeinander einwirken.

Das Reactionsproduct ist eine violettroth gefärbte, zähe Masse, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löst. Aus der alkoholischen Lösung lassen sich durch Äther Krystallnadeln ausfällen, die wahrscheinlich das chlorwasserstoffsaure Salz einer durch Anlagerung von Chlormethylalkohol an das Chinolin entstandenen Base sind.

Auch eine Reihe schön krystallisirender Doppelsalze mit Sublimat, Platinchlorid etc. lässt sich erhalten.

Die Zahl der Analysen, die bisher mit diesen Verbindungen ausgeführt wurden, ist aber noch zu gering, um mit Bestimmtheit einen Ausspruch in Betreff der Zusammensetzung des Körpers thun zu können, ebenso sind auch die übrigen Untersuchungen über denselben noch nicht abgeschlossen, so dass ein näheres Eingehen auf diesen Gegenstand einem späteren Berichte vorbehalten bleiben möge.

---

[1] Gazz. chim. 15, 331.

XX. SITZUNG VOM 15. OCTOBER 1891.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Das Anziehungsgesetz centrobarischer Gebilde“, von Prof. Dr. Alex. Wernicke an der herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

2. „Über die γ-Trichlor-β-oxybuttersäure und eine neue Synthese der Äpfelsäure“, von Dr. K. Garzarolli Edlen von Thurnlackh, Privatdocent an der k. k. deutschen Universität in Prag.

Das w. M. Herr Prof. Sigmund Exner überreicht eine Abhandlung von Dr. Leopold Réthi: „Der Schlingact und seine Beziehungen zum Kehlkopfe“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit, betitelt: „Einwirkung der schwefeligen Säure auf Crotonaldehyd“, von Gustav Haubner.

Herr Dr. Gustav Kohn, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über die Resultante einer Covariante und einer Grundform“.

Herr Dr. Friedrich Bidschof, Assistent an der k. k. Universitätssternwarte zu Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Bestimmung der Bahn des Planeten (279) Thule“.

Herr Dr. Wilhelm Trabert in Wien überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: „Der tägliche Gang der Temperatur und des Sonnenscheines auf dem Sonnblickgipfel“.

Einwirkung der schwefeligen Säure auf Crotonaldehyd

von

Gustav Haubner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

In einer Arbeit von Dr. Alič und Dr. Zeisel, welche in nächster Zeit veröffentlicht werden wird, wurde die Einwirkung von schwefeliger Säure auf Crotonaldehyd untersucht und dabei gefunden, dass sich eine in der Hitze in wässeriger Lösung beständige Butyraldehydsulfonsäure bildet. Diese Arbeit, bereits im Sommer 1887 vollendet, gab den Anstoss zu den Untersuchungen Ludwig's über Additionsproducte der schwefeligen Säure zum Methyläthylacroleïn (Monatshefte der Chemie, 1888) und Haymann's über die Einwirkung schwefeliger Säure auf Tiglinaldehyd (Monatshefte der Chemie, 1888).

Die genannten ungesättigten Aldehyde verhalten sich diesen Untersuchungen zufolge wie das Acroleïn, indem sie wie dieses zwei Moleküle H_2SO_3 aufnehmen. Von diesen wird das eine schon durch Kochen der wässerigen Lösung der ursprünglichen Disulfonsäure abgespalten und ist somit in dem Additionsproducte als an die Formylgruppe in bekannter Weise angelagert anzunehmen. Das andere ist sehr fest gebunden, und zwar beim Crotonaldehyd der Schwefeligsäurerest HSO_3 wahrscheinlich in der β-, der Wasserstoff in der α-Stellung von der Formylgruppe an gerechnet.

Dies folgt aus den Eigenschaften des von Alič und Zeisel dargestellten Baryum- und Calciumsalzes jener sulfonirten Buttersäure, die durch Oxydation der beständigen crotonaldehydschwefeligen Säure (Butyraldehydsulfonsäure) gewonnen wurde. Andere

Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Stellung des Schwefeligsäurerestes sind von Alič und Zeisel nicht gegeben worden.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung, zu welcher ich mit Zustimmung des Prof. Lieben durch Dr. Zeisel veranlasst worden bin, war die Ergänzung der angezogenen Untersuchung von Alič und Zeisel durch Darstellung und nähere Untersuchung der von Crotonaldehyd derivirenden Oxybutandisulfonsäure, die Ermittlung weiterer Kriterien für die Aldehydnatur der aus dieser Verbindung durch Abspaltung eines Moleküls H_2SO_3 entstehenden Monosulfonsäure und die Erlangung eines stärkeren Beweises für die β-Stellung der HSO_3-Gruppe in der letztgenannten Verbindung.

Ich glaube das mir gestellte Ziel erreicht zu haben, indem ich constatirte, dass der Crotonaldehyd geradeso wie das Acroleïn, der Tiglinaldehyd und das Methyläthylacroleïn in der Kälte zwei Moleküle H_2SO_3 addirt und dadurch zu einer Disulfonsäure wird, die ich in Form des Baryumsalzes zur Analyse zu bringen vermochte; indem ich weiterhin die durch Kochen der wässerigen Lösung der freien Disulfonsäure entstehende Butyraldehydsulfonsäure (die schon Zeisel und Alič in Händen gehabt hatten) nicht bloss wie diese Forscher zur zugehörigen Buttersäure zu oxydiren, sondern auch in das entsprechende Oxym, d. i. Butyraldoxymsulfonsäure überzuführen und zur Butylalkoholsulfonsäure zu reduciren vermochte. Für die sulfonirte Buttersäure ergab sich mir die β-Stellung des HSO_3-Restes durch die Kalischmelze.

Diese führte zur Bildung von Essigsäure, während die α-sulfonirte Buttersäure Propionsäure hätte erwarten lassen.

Endlich konnte ich, wie dies Ludwig und Haymann beim Methyläthylacroleïn, beziehungsweise beim Tiglinaldehyd beobachtet hatten, durch Destillation des β-sulfonirten Butylalkohols — als solchen muss ich ihn nach Ergebniss der Constitutionsbestimmung der zugehörigen sulfonirten Buttersäure ansprechen — mit Kalk nicht ausschliesslich Crotylalkohol, sondern bloss ein Gemenge von diesem und Butylalkohol gewinnen.

In ähnlicher Weise liefert das aus dem β-sulfonirten Butyraldoxym dargestellte β-sulfonirte normale Butylamin, derselben Operation unterworfen, ein Gemenge von Crotyl- und normalem Butylamin.

Darstellung des Crotonaldehydes.

Crotonaldehyd wurde zum Theil durch Condensation des Acetaldehydes mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natrium bei 97° und nachherige fractionirte Destillation, theils nach einem von Newbury (American Chemical Journal, XII, p. 253) angegebenen Verfahren durch Einwirkung einer 10%-hältigen Kaliumcarbonatlösung auf Acetaldehyd in der Kälte gewonnen.

Die Ausbeute betrug im ersten Falle circa 30%, im zweiten Falle circa 13%. Allerdings waren mir die Details der zweiten Methode nicht bekannt, da mir die Originalabhandlung nicht zugänglich war.

Es wurde daher nach eigenem Ermessen in folgender Weise vorgegangen:

Acetaldehyd wurde in Wasser gelöst und in denselben unter Eiskühlung eine 10%ige Kaliumcarbonatlösung in kleinen Partien eingetragen.

Die Reaction verlief ziemlich stürmisch. Nachdem weitere Partien Kaliumcarbonatlösung auch nach längerem Stehen keine Einwirkung mehr zeigten, wurde die Flüssigkeit fractionirt destillirt.

Die Ausbeute betrug hiebei circa 13% an Crotonaldehyd.

Ich will keineswegs behaupten, dass bei entsprechender Variation der Bedingungen keine bessere Ausbeute erhalten werden könnte. Ich selbst habe mich dieser Mühe nicht unterzogen, da es mir, kurz vor dem Abschlusse meiner Versuche zur Kenntniss des Verfahrens gelangt, nur zu thun war, mir möglichst rasch eine noch fehlende Menge Crotonaldehydes darzustellen.

Einwirkung der schwefeligen Säure auf Crotonaldehyd in der Kälte.

Crotonaldehyd wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und mit schwefeliger Säure unter Eiskühlung übersättigt, mit einer frisch bereiteten Lösung von Baryumhydroxyd genau neutralisirt, vom ausgeschiedenen schwefeligsauren Baryum filtrirt.

Da die Lösung beim Versuche, sie auf dem Wasserbade abzudampfen, sich zersetzte, so ergab sich die Nothwendigkeit, dieselbe im Vacuum unter circa 30 *mm* Druck einzuengen.

Der Siedepunkt wurde dadurch auf circa 40° herabgesetzt.

Die so erhaltene vollständig klare concentrirte Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet.

Es wurde so eine amorphe weisse Masse erhalten, die sich durch die Analyse als Baryumsalz der bisher unbekannten Oxybutandisulfonsäure erwies.

Zunächst wurde an dieser Verbindung die Baryumbestimmung ausgeführt.

0·5229 *g* der Substanz in Wasser gelöst, ergaben mit H_2SO_4 gelöst 0·2875 *g* $BaSO_4$; es berechnet sich für Baryum der Werth von 32·27%, während dem wasserfreien Salze $C_4H_8S_2O_7Ba$ 37·4% Ba, dem drei Moleküle Krystallwasser enthaltenden Salze $C_4H_8S_2O_7Ba+3H_2O$ 32·38% Ba zukommen würden.

Die Krystallwasserbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Verbindung in einem mit Bleisuperoxyd, das früher vollständig getrocknet wurde, beschickten Rohre unter fortwährendem Durchleiten eines trockenen Kohlensäurestromes auf 150° erhitzt wurde.

Das dabei entwichene Wasser wurde im vorgelegten Chlorcalciumrohre aufgefangen und gewogen. 0·6175 *g* Substanz gab 0·053 *g* Wasser ab, es wurden also 8·57% H_2O (gegen 8·48% Gehaltes für zwei Moleküle H_2O berechnet) gefunden.

Beim folgenden Versuche wurde die Substanz auf 180° erhitzt. 0·8625 *g* Substanz verloren 0·107 *g* H_2O (12·52%); die Theorie erfordert 12·76% für $3H_2O$; dabei verlor aber die erhitzte Substanz die Fähigkeit, im Wasser löslich zu sein und veränderte die Farbe.

Da sämmtliche weiteren Analysen und die Verbrennung auf drei Moleküle Wasser stimmten, so erübrigt uns die Annahme, dass diese Verbindung ihr drittes Molekül Krystallwasser erst beim Erhitzen auf 180° unter theilweiser Zersetzung abgibt.

Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius in der Weise ausgeführt, dass die Substanz mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden auf 150°, eine Stunde auf 180° erhitzt wurde, wodurch die Sulfongruppen zu H_2SO_4 oxydirt wurden.

Die aus der geöffneten Röhre entnommene Flüssigkeit wurde mit Chlorbaryumlösung versetzt. 0·358 *g* der im Vacuum getrockneten Substanz ergaben so behandelt 0·394 *g* $BaSO_4$, woraus sich der Schwefelgehalt mit 15·14% (gegen 15·13% theoretischen Werthes) berechnet.

Die Verbrennungen lieferten folgende Resultate:

I. 0·808 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·334 *g* CO_2 und und 0·2505 *g* H_2O.

II. 0·857 *g* Substanz lieferten 0·354 *g* CO_2 und 0·247 *g* H_2O

Demnach wurden in 100 Theilen vacuumtrockener Substanz

	Gefunden				Berechnet für $C_4H_8S_2O_7Ba+3H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	
C....	11·20	11·16	—	—	11·35
H....	3·54	3·21	—	—	3·30
S....	—	—	15·14	—	15·13
Ba...	—	—	—	32·27	32·38

Versuch, die Disulfonsäure im freien Zustande darzustellen.

Hiezu wurde eine Lösung von Crotonaldehyd, die mit schwefeliger Säure übersättigt war, im Vacuum eingeengt.

Es destillirte dabei eine starke SO_2-hältige Flüssigkeit über; der Rückstand wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet.

Derselbe änderte seine Farbe, wurde schliesslich schwarz und harzig; eine herausgenommene Probe konnte selbst nach längerem Stehen im Vacuum nicht zur Gewichtsconstanz gebracht werden, und gleichzeitig machte sich beim Öffnen der Glocke immer ein Geruch nach schwefeliger Säure bemerkbar, was auf eine stetig fortschreitende Zersetzung der Disulfonsäure in Monosulfonsäure schliessen liess.

Die Analyse bestätigte auch diese Vermuthung. Bei der Verbrennung ergaben 0·819 *g* Substanz 0·8005 *g* CO_2 und 0·43 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8SO_4$	Berechnet für $C_4H_{10}S_2O_7$
C...	26·66	31·5	20·6
H...	5·83	4·6	4·94

Es war also im vorliegenden Falle ein noch wasserhältiges Gemenge von Butyraldehydmonosulfonsäure und Oxybutandisulfonsäure vorhanden.

Uberführung der Oxybutandisulfonsäure in den monosulfonirten Butyraldehyd.

Zu diesem Zweck wurde durch die auf dem Drahtnetz erhitzte noch überschüssige schwefelige Säure enthaltende Oxybutandisulfonsäure solange Wasserdampf durchgeleitet, als die Flüssigkeit noch nach SO_2 roch. Der hell weingelb gefärbte Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, mit Ätzbaryt in der Kälte vorsichtig neutralisirt und im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Es wurde so ein weisser, gummiartiger Rückstand erhalten, welcher, bei 150° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, der Analyse unterworfen wurde.

Zur Bestimmung des Baryumgehaltes wurden 0·5239 *g* der bei 150° getrockneten Substanz mit H_2SO_4 abgeraucht und lieferten 0·279 *g* $BaSO_4$ (31·24% gegen 31·20% des theoretischen Werthes).

Bei der Verbrennung lieferten 0·620 *g* der bei 150° getrockneten Substanz 0·2005 *g* H_2O und 0·514 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7SO_4ba$
C....	22·60	22·32
H....	3·58	3·63
Ba...	31·24	31·20

Alič und Zeisel fanden für das im Vacuum getrocknete Salz Werthe, die der Formel $C_8H_{14}S_2O_8Ba+H_2O$ entrprechen.

Oxydation der Oxybutandisulfonsäure zu β-monosulfonirter Buttersäure.

In eine wässerige Lösung von disulfonsaurem Baryum wurde unter fortwährendem Erwärmen auf circa 40—50° Chlor eingeleitet.

Erst nach mehrtägigem Einleiten fiel kein Niederschlag mehr von $BaSO_4$ heraus; trotzdem zeigte eine Probe der Flüssigkeit, mit H_2SO_4 versetzt, eine schwache Trübung; es war also noch Baryum vorhanden.

Es dürfte dies von einer geringen Verunreinigung mit butyraldehydmonosulfonsaurem Baryum herrühren, welches bei der Oxydation nicht wie das disulfonsaure die freie Säure, sondern deren Baryumsalz gibt. Die Vermuthung erfuhr auch durch die Analyse der oxydirten Verbindung ihre Bestätigung.

Es wurde daher die Flüssigkeit durch Versetzen mit H_2SO_4 vom Baryum befreit, wobei ein Überschuss von H_2SO_4 sorgfältig vermieden wurde, vom $BaSO_4$ filtrirt, bis zur Verjagung des Chlor erhitzt und mit frisch gefälltem Silberoxyd am Rückflusskühler erwärmt, dadurch die bei der Oxydation mit Chlor entstandene Salzsäure als Chlorsilber gefällt und das Silbersalz der freien Säure in Lösung erhalten.

Da sich dieses jedoch beim Versuche es zur Trockene zu bringen, schwärzte und überdies als in Wasser zu leicht löslich erwies, wurde es mit der entsprechenden Menge Chlorbaryums in das beständige Baryumsalz verwandelt, getrocknet und analysirt.

Bei der Verbrennung lieferten 0·472 *g* der bei 150° getrockneten Substanz 0·272 *g* CO_2 und 0·086 *g* H_2O.

0·524 *g* Substanz ergaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0·402 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6SO_5Ba$
C....	15·78	15·84
H....	2·02	1·98
Ba...	45·10	45·21

Das so dargestellte Salz ist eine weisse amorphe Masse, die in Wasser leicht, in Alkohol fast nicht löslich ist.

Der Vorgang bei der Oxydation wird durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHSO_3ba \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C \begin{cases} OH \\ SO_3ba \\ H \end{cases} \end{array} + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHSO_3H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + BaSO_4 + 4\,HCl$$

Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf das sulfonbuttersaure Baryum.

Es erübrigt die Entscheidung der Frage, ob dem monosulfonirten Crotonaldehyd die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHSOH_3 \\ | \\ CHH \\ | \\ CHO \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHH \\ | \\ CHSO_3H \\ | \\ CHO \end{array}$$

und der Oxybutandisulfonsäure die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHSO_3H \\ | \\ CHH \\ | \\ C \begin{cases} OH \\ SO_3H \\ H \end{cases} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHH \\ | \\ CHSO_3H \\ | \\ C \begin{cases} OH \\ SO_3H \\ H \end{cases} \end{array}$$

zukommt.

Aufschluss darüber konnte von einem Versuche mit sulfonirter Buttersäure, bei welchem es gelang, die Sulfongruppe abzuspalten, erwartet werden.

Es wurde dabei die Voraussetzung zu Grunde gelegt, dass an derselben Stelle, an welcher sich die Sulfongruppe befand, eine Spaltung der Verbindung in Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte eintreten würde.

Allerdings kann dagegen eingewendet werden, dass bei der Kalischmelze sich die gesättigte Sulfonsäure, gleichgiltig ob der H_2SO_3-Rest sich in der α- oder β-Stellung befindet, in Crotonsäure umsetzen und deren Molekül an der Stelle der doppelten Bindung gespalten werden könnte.

Der Effect wäre dann von der α- oder β-Stellung der Sulfongruppe unabhängig.

Das Ergebniss der Kalischmelze, welches zur Bildung von Essigsäure geführt hat, kann daher zur Beurtheilung der Constitution der sulfonirten Buttersäure nur im Vereine mit den Beobachtungen von Alič und Zeisel über dieselbe Verbindung verwerthet werden. Aber auch dann ist für die β-Stellung des H_2SO_3-Restes nur ein Wahrscheinlichkeitsbeweis erbracht.

Als Ausgangsmaterial diente das Baryumsalz der monosulfonirten Buttersäure.

Eine gewogene Menge wurde mit der vierfachen Menge Ätzkali im Ölbade mehrere Stunden auf 200—210° erhitzt. Das Kali schmolz, und es wurde eine vollständig homogene, gelb gefärbte Masse erhalten, welche, mit Schwefelsäure versetzt, deutlichen Geruch nach SO_2 entwickelte.

Es war also die beabsichtigte Abspaltung der Sulfongruppe eingetreten.

Die geschmolzene Masse wurde mit der hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt und destillirt.

Es ging dabei eine Flüssigkeit über, welche neben SO_2 die gebildeten Säuren enthielt. Zur Entfernung des Schwefeldioxydes wurde das Destillationsproduct mit Bleisuperoxyd digerirt, bis dieses seine Farbe nicht mehr änderte; hierauf mit Schwefelsäure versetzt, wobei $PbSO_4$ herausfiel und aus dem Ölbade destillirt.

Die jetzt übergehende Flüssigkeit roch nicht mehr nach SO_2 und reagirte sauer.

Sie wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd am Rückflusskühler erhitzt, eingedampft, heiss filtrirt und im Vacuum vor Licht geschützt über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen.

In dem so gebildeten Silbersalz wurde die Silberbestimmung, durch welche die Bildung von Essigsäure erwiesen wurde, ausgeführt.

Darstellung des butyraldoximmonosulfonsauren Baryum.

Die $1\frac{1}{2}$fache Menge des berechneten Hydroxylaminsulfates wurde mit Ätzbaryt im Überschuss versetzt und mit einer titrirten Lösung von Butyraldehydmonosulfonsäure am Rückflusskühler

vier Stunden erwärmt, hierauf vom überschüssig zugesetzten Baryt durch Durchleiten von Kohlensäure befreit, vom Baryumcarbonat filtrirt und auf dem Wasserbade zur Trockenheit abgedampft. Die eingetretene Reaction vollzog sich im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHSO_3\,ba \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COH \end{array} + NH_2OH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHSO_3\,ba \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHNOH \end{array} + H_2O$$

Der so erhaltene farblose, amorphe Abdampfrückstand wurde in Wasser gelöst, durch Alkohol gefällt, getrocknet und analysirt. 0·864 *g* der bei 150° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0·643 *g* CO_2 und 0·2805 *g* H_2O.

Zur Baryumbestimmung wurden 0·2101 *g* der Substanz mit H_2SO_4 abgeraucht, und sie ergaben 0·104 *g* $BaSO_4$.

Der Stickstoffgehalt wurde nach dem von Kieldahl[1] angegebenen Verfahren bestimmt.

0·689 *g* Substanz gaben so viel Ammoniak, um 6·9 cm^3 Salzsäure vom Titre 0·015365 zu neutralisiren, woraus sich der Stickstoff mit 0·04067 *g* berechnet.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8SO_4NBa$
C....	20·30	20·44
H....	3·61	3·41
Ba...	29·05	29·10
N....	5·90	5·95

Überführung des butyraldoximmonosulfonsauren Baryums in Crotyl- und Butylamin.

In die mit Schwefelsäure versetzte Lösung des erstgenannten Salzes wurde festes Natriumamalgam eingetragen und einige

[1] Nach meinen, sowie von Andern im hiesigen Institut gemachten Erfahrungen ist diese Methode bei Analyse von Oxymen und Isonitrosoverbindungen verwendbar.

Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit NaOH genau neutralisirt, vom Quecksilber abgegossen, mit absolutem Alkohol versetzt, wodurch der grösste Theil des gebildeten Natriumsulfates ausgeschieden wurde.

Durch wiederholte Füllung mit absolutem Alkohol gelang es schliesslich, das Natriumsulfat ganz zu entfernen.

Die eingetretene Reaction wird durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:

$$2\begin{array}{l}CH_3\\CHSO_3ba\\CH_2\\CHNOH\end{array} + 4H_2SO_4 + 8Na =$$

$$= 2\begin{array}{l}CH_3\\CHSO_3Na\\CH_2\\CH_2NH_2\end{array} + BaSO_4 + 3Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Mit der so erhaltenen Lösung wurde frisch gebrannter Kalk gelöscht, wobei ein Geruch nach Ammoniak auftrat, mit weiteren Mengen Calciumoxydes zum Pulver verrieben und im Wasserstoffstrom destillirt.

Es bildete sich dabei ein braunes Öl, welches den den Aminen eigenthümlichen Geruch besass und welches in der Vorlage in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde. Der Inhalt der Vorlage wurde mit KOH alkalisch gemacht und destillirt. Die jetzt übergehende ölige Flüssigkeit reagirte stark alkalisch, war farblos und wurde in verdünnter Salzsäure gelöst.

Das Auftreten des Carbylamingeruches beim Erwärmen einer kleinen Probe des Productes mit alkoholischem Ätzkali und Chloroform bewies, dass hier ein primäres Amin vorlag.

Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade concentrirt, mit Platinchloridlösung versetzt und im Vacuum verdunstet. Die zuerst gebildeten Krystalle erwiesen sich, unter dem Mikroskope angesehen, als Platinsalmiak. Da jedoch auch die weiteren Krystallisationen mit Platinsalmiak verunreinigt waren und eine Trennung mit Alkohol wegen der Unlöslichkeit des Doppelsalzes unmöglich war, so wurde die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entplatinirt, unter Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure möglichst concentrirt, in zwei Fractionen mit Platinchlorid versetzt,

von den zuerst ausgeschiedenen Krystallen von Platinsalmiak filtrirt und nur jene gelbe krystallinische Substanz untersucht, die sich aus der Mutterlauge abschied. Um die Base nicht zu verlieren, wurde das Platin nicht wie gewöhnlich durch Glühen, sondern durch Fällung als Sulfid und nachherige Umwandlung in Metall bestimmt.

Der Platingehalt des Chloroplatinates wurde mit 35·07% gefunden, während der Crotylamin- 35·29%, der Butylaminverbindung 35·01% für die Formel:

$$PtCl_4(CH_3—CH=CH—CH_2NH_2 . HCl)_2,$$

beziehungsweise

$$PtCl_4(CH_3—CH_2—CH_2—CH_2NH_2 . HCl)_2$$

entsprechen.

Das Filtrat, welches das Aminchlorhydrat in Lösung enthielt, wurde durch Durchleiten von Luft vom Schwefelwasserstoff befreit, hierauf mit titrirtem Bromwasser versetzt, bis ein Tropfen desselben mit Jodkalium-Stärkelösung eine blaue Färbung hervorrief.

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, dass Bromwasser auf die Lösung eines Chlorhydrates eines gesättigten primären Amines in der Kälte entweder nicht oder nicht rasch einwirkt.

Bei dem angeführten Versuche verbrauchte das aus 0·1795 *g* des Platinamindoppelsalzes gewonnene Aminchlorhydrat 0·018 *g* Brom, während dem in dieser Menge enthaltenen Crotylamin circa 0·1 *g* Brom entsprechen würde.

Die Lösung des Chlorhydrates des entstandenen Basengemisches hat demnach zwar merklich Brom addirt, jedoch bloss beiläufig ein Fünftel jener Menge, die sich für Crotylaminchlorhydrat berechnet.

Im Vereine mit der Platinbestimmung ist hieraus der Schluss zu ziehen, dass neben Crotylamin, und zwar in weitaus grösserer Menge, Butylamin entstanden war.

Reduction des sulfonirten Butyraldehydes.

Eine Partie von 50 *g* Crotonaldehyd wurde in der Kälte mit SO_2 übersättigt und die gebildete Disulfonsäure in der früher

beschriebenen Art in Monosulfonsäure übergeführt. Diese wurde mit Schwefelsäure versetzt und in dieselbe wurde Natriumamalgam, und zwar die doppelte Menge, die durch die Theorie gefordert wird, eingetragen. Die Flüssigkeit wurde nach beendeter Reaction mit NaOH genau neutralisirt, vom Quecksilber abgegossen, circa zwei Drittel der Flüssigkeit schied, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, den grössten Theil des Natriumsulfates ab, konnte jedoch selbst durch wiederholtes Behandeln mit absolutem Alkohol davon nicht vollständig befreit werden.

Die Flüssigkeit wurde hierauf auf dem Wasserbade eingedampft und bildete dabei eine gelblichweisse, äusserst hygroskopische Masse, die das Natriumsalz des sulfonirten Butylalkohols neben geringen Mengen von Natriumsulfat darstellte, wesshalb bei der Analyse der Schwefel- und Natriumgehalt etwas zu gross, der Kohlenstoffgehalt etwas zu klein gefunden wurde.

Die Constitution dieser Verbindung wird durch die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CHSO_3Na \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{array}$$

zum Ausdruck gebracht.

Bei der Verbrennung ergaben 0·494 *g* der bei 150° getrockneten Substanz 0·2196 *g* H_2O und 0·481 *g* CO_2.

Zur Schwefelbestimmung wurden 0·284 *g* getrockneter Substanz mit concentrirter rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.

Nach dem Öffnen des Rohres wurde die Flüssigkeit mit Chlorbaryumlösung gefällt; das dabei erhaltene $BaSO_4$ wog 0·384 *g*.

Zur Natriumbestimmung wurden 0·630 *g* der Substanz mit Schwefelsäure abgeraucht und ergaben 0·261 *g* Na_2SO_4.

In 100 Theilen wurde:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_9SO_4Na$
C....	26·54	27·27
H....	4·94	5·11
S....	18·62	18·21
Na...	13·25	13·06

Die Verunreinigung mit Natriumsulfat war demnach keine bedeutende.

Destillation des oxybutansulfonsauren Natriums mit Kalk.

Die genannte Verbindung wurde zur Überführung in den Butyl- oder Crotylalkohol, der durch Abspaltung von $NaHSO_3$ entstehen konnte, mit frisch gebranntem Kalk gemischt, zerrieben und aus Glasröhren im Wasserstoffstrom destillirt.

Es ging dabei eine Flüssigkeit über, welche aus einer lichten, wässerigen und einer stark braun gefärbten, öligen Schichte bestand; letztere besass einen brenzlichen Geruch und enthielt die Hauptmenge des gebildeten Alkohols.

Sie wurde zunächst der Destillation unterzogen und die übergehenden Partien in drei Fractionen 100—110°, 110—120° und 120—130° aufgefangen. Von diesen waren die beiden ersten schwach gelblich gefärbt und besassen einen stechenden, an Crotonaldehyd erinnernden Geruch; die dritte Partie war hellgelb gefärbt und besass einen brenzlichen Geruch. Der höher siedende Rückstand war nicht unbeträchtlich; er wurde nicht weiter berücksichtigt.

Die zuerst übergegangenen Partien wurden mehreremale mit frisch geschmolzenem kohlensauren Kalium zur Entwässerung digerirt, mit geglühtem Calciumoxyd am Rückflusskühler gekocht und nach der vollständigen Entwässerung wiederholt fractionirt destillirt. Die Hauptfraction zeigte einen constanten Siedepunkt von 117—119°.

Um zu erfahren, ob sich im vorliegenden Falle Crotyl- oder Butylalkohol gebildet hatte, wurde der Versuch, Brom in der Kälte einwirken zu lassen, ausgeführt.

Ein Molekül Crotylalkohol vermag zwei Atome Brom unter Auflösung der doppelten Bindung zu addiren, während Butylalkohol in der Kälte von Brom nicht angegriffen wird.

0·523 *g* Substanz vermochten 0·841 *g* Brom unter Eiskühlung aufzunehmen, bis eine deutliche Gelbfärbung eintrat, während dieselbe Menge reinen Crotylalkohols 1·15 *g* Brom zur vollständigen Sättigung benöthigen würde.

Es war also ein Gemenge von circa zwei Dritteln Crotyl- und einem Drittel Butylalkohol vorhanden, was auch durch die Verbrennung bestätigt wurde.

Bei der Verbrennung lieferten 0·212 *g* Substanz 0·509 *g* CO_2 und 0·225 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{10}O$	Berechnet für C_4H_8O
C...	65·47	64·86	66·66
H...	11·79	13·51	11·11

Schliesslich sei es mir noch gegönnt, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. Ad. Lieben, sowie Herrn Dr. Zeisel meinen innigsten Dank für die Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit auszusprechen.

XXI. SITZUNG VOM 22 OCTOBER 1891.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Dr. J. Stefan, begrüsst bei Eröffnung der Sitzung das neu eingetretene wirkliche Mitglied Herrn Oberbergrath Dr. E. Mojsisovics v. Mojsvár.

Hierauf gibt der Vorsitzende Nachricht von dem heute erfolgten Ableben des correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Prof. Dr. E. Fleischl v. Marxow an der k. k. Universität in Wien.

Die anwesenden Mitglieder erheben sich zum Zeichen des Beileides von ihren Sitzen.

Der Secretär legt das erschienene Heft VII (Juli 1891) des 100. Bandes, Abtheilung II. a der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. J. Wiesner übermittelt für die akademische Bibliothek ein Exemplar des von ihm herausgegebenen Werkes: „Die Elementarstructur und das Wachsthum der lebendigen Substanz".

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Dr. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: „Über das Verhalten des Tricalciumphosphats gegen Kohlensäure und Eisenhydroxyd", von Dr. G. von Georgievics.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Verdampfungswärme", von Dr. Gustav Jäger in Wien.
2. „Kurzer Vorbericht über die Ergebnisse der in den Jahren 1890 und 1891 im südwestlichen Kleinasien durchgeführten geologischen Untersuchungen", von Gejza v. Bukowski in Wien.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Prof. F. Ruth an der k. k. Bergakademie in Leoben: „Über einen neuen Beweis des Pohlke'schen Fundamentalsatzes der klinogonalen Axonometrie“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine im chemischen Institute der Universität Graz ausgeführte Untersuchung von Dr. G. Pum: „Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Cinchonin“.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck überreicht folgende drei Abhandlungen:

1. „Über arithmetische Progressionen, in denen Anfangsglied und Differenz theilerfremd sind“.
2. „Arithmetische Relationen“.
3. „Über den quadratischen Restcharakter“.

Ferner überreicht Herr Prof. Gegenbauer eine Abhandlung von J. A. Gmeiner in Innsbruck, betitelt: „Eine neue Darstellung des biquadratischen Charakters“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bauer Alexander, Die ersten Versuche zur Einführung der Gasbeleuchtung in Österreich. (Mit 3 Abbildungen.) Wien 1891; 8°.

Pihl O. A., The stellar cluster χ Persei. (Micrometrically surveyed.) Christiania 1891; 4°.

Wiesner J., Die Elementarstructur und das Wachsthum der lebenden Substanz. Wien 1892; 8°.

Über die γ-Trichlor-β-oxybuttersäure und eine neue Synthese der Äpfelsäure

von

Dr. Karl Garzarol Edl. von Thurnlackh,

Privatdocent an der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. October 1891.)

Stereochemische Betrachtungen waren es, die mich veranlassten, die Darstellung der γ-Trichlorcrotonsäure zu versuchen.

Schon vor Jahren hatte ich Versuche angestellt, Essigsäure mit Chloral zu condensiren, indess mit ungewünschtem Erfolge, da je nach den Versuchsbedingungen entweder Chloralacetat allein oder neben diesem bedeutende Mengen huminartiger Substanzen erhalten wurden. Da mittlerweile durch Komenos[1] gezeigt worden ist, dass sich Chloral mit Malonsäureäthylester unter Wasseraustritt verbindet und Trichloräthylidenmalonsäureäthylester liefert, so versuchte ich jetzt Chloral direct mit Malonsäure zur Reaction zu bringen, um zur γ-Trichlorcrotonsäure zu gelangen.

Es war im Sinne folgender Gleichungen:

$$\begin{array}{lllll} COOH & CCl_3 & & COOH & \\ | & | & & | & \\ C\,\boxed{H_2 \quad +O}\,CH & = H_2O + & & C = CH - CCl_3 & \qquad \text{I)} \\ | & & & | & \\ COOH & & & COOH & \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \boxed{COO}\,H & CCl_3 & \\ | \quad | & | & \\ C = CH - CCl_3 = CO_2 + & CH & \qquad \text{II)} \\ | & \| & \\ COOH & CH & \\ & | & \\ & COOH & \end{array}$$

[1] Annalen d. Chemie, 218, 169.

die Bildung von Trichloräthylidenmalonsäure (I) oder von Trichlorcrotonsäure, beziehungsweise eines Gemisches beider Substanzen zu erwarten, aus welchem (ebenso wie aus Säure I) durch Erhitzen auf circa 160° C. Trichlorcrotonsäure entstehen konnte. Um die Bildung von Chloralacetat, das bei längerem Erhitzen von Chloral und Essigsäureanhydrid selbst unter 100° C. schon in beträchtlichen Mengen entsteht, zu vermeiden, wurde als Condensationsmittel Eisessig benützt.

Chloral und Malonsäure in molecularen Mengen mit einem Überschuss von Eisessig versetzt, wurden in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden war, auf dem Wasserbade erhitzt. Die Kühlröhre mündete unter Quecksilber, wodurch der Druck im Apparate erhöht und der Luftzutritt abgehalten werden konnte. Die Dauer des Erhitzens, das solange fortgesetzt wurde, als Kohlensäureentwicklung bemerkbar war und bis sich beim Erkalten keine Krystalle ausschieden, betrug, je nach den angewandten Mengen, 25 bis 40 Stunden. Die weitere Verarbeitung des Reactionsgemisches erfolgte in der Weise, dass dasselbe der Destillation unterworfen wurde; hatte die Flüssigkeit die Temperatur von 124° C. erreicht, so wurde die Destillation unterbrochen.

In einzelnen Fällen wurde das Destilliren bei einem Druck von 20 *mm* vorgenommen, wobei die Temperatur der Flüssigkeit nie 80° C. überstieg. Eine Mehrausbeute an dem Reactionsproducte wurde jedoch dadurch nicht erzielt.

Das Destillat enthielt stets neben Essigsäure sehr bedeutende Mengen von Chloral.

Der bei der Destillation erhaltene Rückstand erstarrte, wenn diese im Vacuum ausgeführt wurde, nach dem Erkalten sofort. Im anderen Falle wurde derselbe in einer Schale längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um noch anhaftende Essigsäure zu entfernen und dann durch Abkühlung ebenfalls zur Krystallisation gebracht. Die so erhaltenen Substanzen wurden in Wasser gelöst und die Lösung, da sie gelblich gefärbt und trübe war, mit wenig Thierkohle behandelt.

Das Filtrat erstarrte nach dem Eindampfen zu einer strahlig krystallinischen Masse, die sich nach einigen Tagen in kleine, harte, glasglänzende Kryställchen umwandelte. Dieselben wurden

von der syrupösen Mutterlauge abgesaugt und aus dieser, nach Zusatz einer geringen Menge Wassers, nach einigen Tagen wieder eine neue Krystallisation gewonnen. Bei Wiederholung dieses Vorganges wurde noch eine dritte Krystallausscheidung erhalten. Der geringe Rest der Mutterlauge wurde bei weiterer Concentration ebenfalls fest und gab nach dem Abpressen und Umkrystallisiren mit den vorerwähnten identische Krystalle; Malonsäure konnte in demselben nicht nachgewiesen werden.

Die zwei ersten Fractionen wurden vereinigt, umkrystallisirt und die so erhaltene Substanz zur Analyse benützt.

1. 0·3356 *g* Substanz gab 0·2835 *g* Kohlensäure und 0·0824 *g* Wasser.
2. 0·3141 *g* Substanz gab 0·6513 *g* Chlorsilber.
3. 0·2159 *g* Substanz gab 0·1839 *g* Kohlensäure und 0·0574 *g* Wasser.

Diese Bestimmungen führen zur Formel $C_4H_5Cl_3O_3$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
C_4	23·14%	23·04	—	23·23
H_5	2·41	2·72	—	2·95
Cl_3	51·27	—	51·27	—
O_3	23·18	—	—	—
	100·00			

Die Substanz, eine Säure, muss nach ihrer Bildungsweise und nach ihrem chemischen Verhalten als γ-Trichlor-β-oxybuttersäure bezeichnet werden.

Die Bildung derselben kann nun entweder in der Weise erfolgen, dass sich das Chloral zur Malonsäure addirt und die entstandene Trichloräthylidenmalonsäure unter Kohlensäureabgabe in die Trichloroxybuttersäure übergeht, oder aber die Malonsäure zerlegt sich unter dem Einflusse des Chlorals (HCl?) und des Eisessigs in Kohlensäure und Essigsäure und diese vereinigt sich mit dem Chloral. Folgende Gleichungen symbolisiren diese Vorgänge:

$$
\begin{array}{lllll}
\mathrm{COOH} & & \boxed{\mathrm{COO}}\mathrm{H} & & \mathrm{CCl_3}\\
| & & | & & |\\
\mathrm{CH_2} & +\mathrm{OCHCCl_3} = & \mathrm{CH-CHOHCCl_3} & = \mathrm{CO_2}+ & \mathrm{CHOH}\\
| & & | & & |\\
\mathrm{COOH} & & \mathrm{COOH} & & \mathrm{CH_2}\\
 & & & & |\\
 & & & & \mathrm{COOH}
\end{array} \qquad \text{I)}
$$

oder

$$
\begin{array}{llll}
\boxed{\mathrm{COO}}\mathrm{H} & \mathrm{CCl_3} & & \mathrm{CCl_3}\\
| & | & & |\\
\mathrm{CH_2} & +\mathrm{COH} & = \mathrm{CO_2}+ & \mathrm{CHOH}\\
| & & & |\\
\mathrm{COOH} & & & \mathrm{CH_2}\\
 & & & |\\
 & & & \mathrm{COOH}
\end{array} \qquad \text{II)}
$$

Die Ausbeute an dieser neuen Säure erreicht in den günstigsten Fällen kaum 50% der berechneten, es bleiben stets bedeutende Mengen von Chloral unangegriffen, doch findet sich nie Malonsäure vor.

Ich habe bereits Versuche in Angriff genommen, welche auf einem anderen Wege zur Entscheidung der oben angeregten Fragen über die Bildungsweise dieser Säure beitragen sollen.

γ-Trichlor-β-oxybuttersäure

krystallisirt in kleinen, glasglänzenden, scheinbar rhombischen Täfelchen oder Blättchen, welche mitunter Streifung und deren Flächen (schon bei geringer Vergrösserung) sehr bedeutende Unebenheiten zeigen. Lässt man die Krystalle längere Zeit an der Luft liegen, so werden sie undurchsichtig und zerfallen bei Berührung zu einem weissen Pulver. Dass hiebei nicht etwa Wasserabgabe stattfindet, zeigt Analyse III, S. 519, welche mit solchem Material ausgeführt wurde. Die Trichloroxybuttersäure ist in heissem Wasser sehr leicht, etwas schwerer in kaltem löslich. Methyl- und Äthylalkohol lösen sie sehr leicht, Chloroform und besonders Äther in geringerer Menge.

Der Schmelzpunkt der einmal geschmolzenen Säure liegt bei 118·5° C. In der Absicht, aus derselben Trichlorcrotonsäure darzustellen, wurde die Trichloroxybuttersäure im Vacuum (20 *mm* Druck) während 2 Stunden auf 180° C. erhitzt, es destillirten hiebei einige Tropfen einer Flüssigkeit über, welche an der Luft stark rauchte, da sie Chlorwasserstoffsäure enthielt.

Der gelb gefärbte, beim Erkalten erstarrende Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und im Vacuum eingedunstet. Es schied sich ein weisses Krystallmehl aus. Die darüber stehende dickliche Flüssigkeit zeigte selbst nach einigen Tagen keine Neigung zu krystallisiren. Auf Zusatz einer geringen Menge Wassers löste sich jedoch der weisse Körper auf, und es begann die Abscheidung von Krystallen, die den Habitus und Schmelzpunkt der Oxysäure zeigten.

Desshalb wurde die Mutterlauge dieser Krystalle eingedampft und der feste Rückstand mit denselben zusammen nochmals im Vacuum destillirt.

Zuerst gingen hiebei wenige Tropfen einer wässerigen Flüssigkeit über, und dann destillirte zwischen 190—210° C. — Druck 20 *mm* — ein Öl, das aber schon im Kühlrohr erstarrte. Der Rückstand war kaum nennenswerth, in Folge Zersetzung geschwärzt.

Das gelblich gefärbte Destillat wurde in kochendem Chloroform gelöst und die Lösung an der Luft langsam verdunsten gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Waschen mit kaltem Chloroform abgepresst und aus derselben Flüssigkeit umkrystallisirt. Ein Theil des Lösungsmittels wurde im Wasserbade verdunstet und beim Erkalten schieden sich jetzt, nicht mehr wie früher — beim langsamen Verdampfen — Täfelchen, sondern weisse, seideglänzende Nädelchen ab. Aus der Mutterlauge krystallisirten beim freiwilligen Verdampfen wieder Täfelchen.

Der Schmelzpunkt der in Nadeln krystallisirenden Substanz liegt zwischen 117·4° C. bis 117·8° C.

I. 0·3233 *g* dieser Substanz gab 0·2745 *g* Kohlensäure und 0·0725 *g* Wasser.

II. 0·2995 *g* Substanz gab 0·6202 *g* Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_5	23·14	23·16	—
H_5	2·41	2·49	—
Cl_3	51·27	—	51·20
O_3	23·18	—	—
	100·00		

Die Analysen zeigen, dass Trichloroxybuttersäure vorliegt, und es lässt sich demnach dieselbe im Vacuum unzersetzt destilliren.

Aus Fehling'scher Lösung scheidet die Säure kein Kupferoxydul ab, eine alkalische Silberlösung wird jedoch beim Erwärmen von derselben reducirt.

Da die γ-Trichlor-β-oxybuttersäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so wurde sie auch in Bezug auf optische Activität untersucht. Sie ist optisch inactiv.

γ-Trichlor-β-oxybuttersaures Calcium.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde die Säure in Wasser gelöst, mit einem Überschuss von Calciumcarbonat bei möglichst gelinder Wärme digerirt und die Lösung nach dem Filtriren im Vacuum eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle, feine weisse Nädelchen, wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier an der Luft getrocknet.

Das Salz ist auch in Alkohol löslich.

0·5370 *g* Substanz verlor, bei mehrstündigem Aufbewahren über Schwefelsäure 0·0018 *g*, beim Erhitzen auf 100° C. 0·0795 *g* an Gewicht.

0·2672 *g* Substanz (bei 100° C. getrocknet) gab 0·0782 *g* schwefelsauren Kalk.

0·1882 *g* bei 100° getrockneter Substanz gab 0·3558 *g* Chlorsilber.

	Berechnet: $2Ca(C_4H_4Cl_3O_3)_2+9H_2O$	Gefunden
H_2O	15·00%	14·80%
	$Ca(C_4H_4Cl_3O_3)_2$	
Ca	8·83	8·60
Cl	46·98	46·74

γ-Trichlor-β-oxybuttersaures Silber

wurde aus dem Kalksalz durch Vermischen der Lösung desselben mit Silbernitratlösung hergestellt. Das Silbersalz fällt nicht sofort aus, sondern scheidet sich allmälig, und zwar in langen Nadeln

ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure bei Lichtabschluss getrocknet. Das Salz, im trockenen Zustande nicht sehr lichtempfindlich, löst sich im kalten Wasser merklich auf, mit Wasser gekocht findet Abscheidung von Chlorsilber und geringe Reduction statt.

0·1658 *g* Substanz gab 0·0706 *g* Chlorsilber.

	Berechnet: $Ag(C_4H_4Cl_3O_3)$	Gefunden
Ag	34·34%	34·50%

γ-Trichlor-β-oxybuttersaures Methyl.

Zur Gewinnung dieses Esters wurde die Säure in Methylalkohol gelöst, in die Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet und die mit Gas gesättigte Flüssigkeit einige Zeit gelinde erwärmt.

Der Ester wurde mit Wasser abgeschieden, gewaschen, mit einer Natriumbicarbonatlösung entsäuert und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten eine krystallinische Masse, die nach dem Auspressen zwischen Filtrirpapier aus Methylalkohol umkrystallisirt wurde.

Die Substanz, welche im reinen Zustand ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzt, wurde in grossen, glänzenden Tafeln erhalten, die an einzelnen Flächen gestreift waren. Sie schmilzt zwischen 61·2 bis 61·6° C.

I. 0·2070 *g* Substanz gab 0·2045 *g* Kohlensäure und 0·0603 *g* Wasser.

II. 0·3335 *g* Substanz gab 0·6470 *g* Chlorsilber.

	Berechnet: $C_4Cl_3H_3(CH_3)O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C_5....	27·12%	26·94	—
H_7....	3·17	3·24	—
Cl_3 ...	48·04	—	47·98
O_3....	21·67	—	—
	100·00		

γ-Trichlor-β-acetylobuttersäure.

Trichloroxybuttersäure wurde mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid im verschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 130° C. erhitzt. Das Reactionsproduct in Wasser gegossen schied ein Öl ab, das mehrmals mit Wasser geschüttelt und dann mit Äther gelöst wurde. Beim Verdampfen der Ätherlösung hinterblieb eine krystallinische Masse, welche zwischen Filtrirpapier ausgepresst und mehrere Tage über Ätzkali aufbewahrt wurde.

Die trockene Masse wurde aus Chloroform umkrystallisirt und über Kalihydrat und Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Die γ-Trichlor-β-acetylobuttersäure bildet kleine, seideglänzende Nädelchen, die einen eigenthümlichen Geruch, der besonders stark beim Schmelzen der Säure auftritt, besitzen.

Sie ist in Alkohol, Äther und Chloroform leicht, in Wasser nur sehr wenig löslich und löst sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung auf. Der Schmelzpunkt derselben liegt zwischen 86—87° C., doch ist derselbe nicht scharf, da die Substanz schon bei 74° C. zu erweichen beginnt.

0·4017 *g* Substanz gab 0·4182 *g* Kohlensäure und 0·0998 *g* Wasser.

	Berechnet $C_4H_4(C_2H_3O)Cl_3O_3$	Gefunden
C_6	28·87	28·39
H_7	2·81	2·76

Überführung der γ-Trichlor-β-oxybuttersäure in Äpfelsäure.

Trägt man Trichloroxybuttersäure in concentrirte Lösungen von Kali- oder Barythydrat ein, so erfolgt eine ziemlich heftige Reaction, die nach kurzer Zeit beendigt ist.

Die Flüssigkeit gibt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure eine kräftige Reaction auf Chlor; neutralisirt man dieselbe mit Salzsäure, und fügt man eine Chlorcalciumlösung zu, so scheidet sich beim Kochen ein krystallinischer Niederschlag ab.

Die ganze zur Verfügung stehende Menge des Reactionsproductes wurde daher auf diesem Wege auf das Kalksalz verarbeitet.

Dieses wurde abgesaugt und gewaschen, dann die Hälfte desselben mit verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit der anderen Hälfte des Kalksalzes versetzt, filtrirt und zur Krystallisation gestellt. Weder unter den gewöhnlichen Bedingungen, noch im Vacuum konnte eine krystallinische Ausscheidung erzielt werden, stets resultirte eine gummiartige Masse. Diese wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und mit Alkohol gefällt; der anfangs amorphe Niederschlag wurde nach längerem Erwärmen krystallinisch. Dieses krystallinische Kalksalz wurde abgesaugt, gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Salz erwies sich als vollständig chlorfrei. In Salpetersäure gelöst und neutralisirt gab es mit Bleiacetat einen im kochenden Wasser schmelzenden Niederschlag.

0·3856 *g* der Substanz, welche, bei 100° C. getrocknet, nur 0·0005 *g* an Gewicht verlor, gab 0·3022 *g* schwefelsauren Kalk.

0·2174 *g* Substanz gab 0·2200 *g* Kohlensäure und 0·0511 *g* Wasser.

	Berechnet $C_4H_4CaO_5$	Gefunden
C_4	27·90%	27·60
H_4	2·33	2·61
Ca......	23·25	23·03
O_5	46·52	—
	100·00	

Zusammensetzung und Eigenschaften des Kalksalzes, sowie die Eigenschaft des Bleisalzes, in kochendem Wasser zu schmelzen, stimmen mit jenen der betreffenden Salze der Äpfelsäure überein.

Die Reaction zwischen γ-Trichlor-β-oxybuttersäure und Kalihydrat verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CCl_3 + 4KHO \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH + KHO \end{array} = \begin{array}{l} COOK + 2H_2O \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOK + H_2O \end{array} + 3KCl$$

Da dem Kalksalze der auf diesem Wege erhaltenen Apfelsäure die Fähigkeit fehlt, mit Salpetersäure behandelt ein krystallisirbares saures Salz zu bilden, so dürfte diese Äpfelsäure mit der von Loydl[1] aus Fumarsäure gewonnenen identisch sein.

Das Studium der γ-Trichlor-β-oxybuttersäure und der daraus erhaltenen Äpfelsäure wird fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. K. H. Huppert in Prag und Herrn Dr. Gust. Schacherl, Privatdocent an der Universität in Wien, in deren Laboratorien diese Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für das Interesse, das sie dieser Untersuchung entgegen brachten und für die Unterstützung, welche sie mir hiebei zutheil werden liessen.

---

[1] Annalen d. Chemie, 192, 80.

Über das Verhalten des Tricalciumphosphats gegen Kohlensäure und Eisenhydroxyd

von

G. v. Georgievics.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Das bei der Analyse phosphorsäurehältiger Materialien zur Anwendung kommende Verfahren, nach welchem man die gesammte Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd zur Abscheidung bringt, war die Veranlassung, das Verhalten des dreibasisch phosphorsauren Kalkes gegen Eisenhydroxyd zu studiren.

Ich stellte mir die Frage, ob die Fähigkeit des Eisenhydroxyds, die Phosphorsäure andern Phosphaten zu entziehen, so stark sei, um auch dann zur Geltung zu kommen, wenn sich dasselbe in ungelöstem Zustande befindet, vorausgesetzt, dass hiebei ein die Reaction beförderndes Agens, z. B. Kohlensäure, gegenwärtig ist.

Es war zu erwarten, dass aus dem Verhalten des Tricalciumphosphats gegen Eisenhydroxyd und Kohlensäure wichtige Rückschlüsse in Bezug auf die Veränderungen, welche es erfährt, wenn man es dem Boden als Düngemittel einverleibt, gezogen werden könnten, da ja Eisenhydroxyd und Kohlensäure selten fehlende Bestandtheile des letzteren sind.

Auch ist gerade die so wichtige Frage über das Schicksal der dem Boden einverleibten Phosphate des Kalkes bisher nur zu geringem Theil gelöst. Man weiss nur, dass ein in den Boden gebrachtes lösliches Calciumphosphat seine Löslichkeit binnen Kurzem verliert, dass also Monocalciumphosphat in Di-, unter günstigen Umständen selbst in Tricalciumphosphat übergeht, und

schreibt man dieses „Zurückgehen“ der Phosphorsäure der neutralisirenden Wirkung des kohlensauren Kalkes und der Sesquioxyde des Eisens und der Thonerde zu, welche Substanzen ja stets im Culturboden enthalten sind.

Die weitere Frage aber, in welcher Weise das nun löslich gewordene Calciumphosphat mit den andern Bodenbestandtheilen in Wechselwirkung tritt, ist bis jetzt noch vollständig offen.

Obwohl die Hauptaufgabe der vorliegenden Untersuchung in dem Studium der Einwirkung von Eisenhydroxyd auf Tricalciumphosphat bei Gegenwart von Kohlensäure bestand, so musste doch vorerst das Verhalten des Tricalciumphosphats gegen Kohlensäure allein in Betracht gezogen werden; es zerfällt hiemit die Arbeit in zwei Theile.

I. Einwirkung von Kohlensäure auf Tricalciumphosphat.

Ob bei der Lösung des Tricalciumphosphats in kohlensäurehältigem Wasser ein chemischer Process stattfindet, ist meines Wissens noch nicht experimentell festgestellt worden. Die Angaben, die man über diesen Punkt in der chemischen Literatur findet, sind wenig zahlreich und beziehen sich lediglich auf die Quantitäten des in Lösung gehenden Tricalciumphosphats. In diesem Sinne hat schon Liebig die Löslichkeit desselben ermittelt, Bischoff, Williams u. A. die der natürlichen Phosphate,[1] L. Mande die Löslichkeit desselben in organischen alkalischen Flüssigkeiten[2] und A. A. Hayes die Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes der Knochen beim Liegen derselben in Wasser constatirt.[3]

Der letztgenannte Forscher spricht allerdings von einer Zersetzung des phosphorsauren Kalkes durch Kohlensäure, ohne aber dieser Frage durch experimentelle Untersuchung näher getreten zu sein.

Die Untersuchungen von Fr. Mohr über scheinbar anomale Zersetzungen durch Kohlensäure,[4] welche ergaben, dass bei der

[1] Chem. News, 24, Nr. 631, Dec. 1871.
[2] Compt. rend., t. XLIV, p. 1108—1109.
[3] Chem. Centralbl., 1857.
[4] Ann. Chem. Pharm., 185, 286.

Einwirkung von Kohlensäure auf Lösungen von phosphorsaurem Natron, phosphorsaurem Natronammoniak, essigsaurem Barium und ähnlichen Salzen die Kohlensäure stets zum Theil chemisch gebunden wird, machten es nun sehr wahrscheinlich, dass auch bei der Einwirkung derselben auf Tricalciumphosphat eine chemische Reaction statthat, eine Vermuthung, die durch die folgenden Versuche bestätigt wird.

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Chemisch reines Tricalciumphosphat wurde in einer bestimmten Quantität von destillirtem Wasser suspendirt und durch diese Flüssigkeit ein mässiger Kohlensäurestrom durchgeleitet. Da sich das Calciumphosphat rasch zu Boden setzt, so musste immer zeitweise geschüttelt oder aufgerührt werden. Nach einer gewissen Zeit wurde filtrirt, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in aliquoten Theilen derselben die in Lösung gegangenen Mengen von Kalk, Phosphorsäure und ganz gebundener Kohlensäure bestimmt.

Die quantitative Bestimmung des Kalkes geschah durch Fällen mit oxalsaurem Ammon unter Zusatz von essigsaurem Natron in der früher salzsauer gemachten Lösung; die der Phosphorsäure nach der Sonnenschein'schen Molybdat-Methode. Wegen der geringen Quantitäten, in welchen diese beiden in Lösung gegangen waren, mussten die Bestimmungen in grösseren Flüssigkeitsmengen vorgenommen werden, die zweckmässig vorerst auf ein kleines Volumen abgedampft wurden. Jene Theile, die zu Kalkbestimmungen dienten, wurden vor dem Concentriren mit Salzsäure, jene für die Phosphorsäurebestimmungen mit Salpetersäure angesäuert.

Jene Flüssigkeitstheile, in welchen die Menge der an Kalk ganz gebundenen Kohlensäure bestimmt werden sollten, wurden in einer vollkommen säurefreien Atmosphäre [1] in der Platinschale zur Trockene eingedampft und dieser Abdampfrückstand bei circa 230° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Da dieser nur aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk bestehen konnte, so

[1] Ich konnte mich wiederholt überzeugen, dass selbst ein geringer Salzsäuregehalt der Atmosphäre genügt, um auf ein in Lösung befindliches Carbonat zersetzend einzuwirken, wenn man das Abdampfen derselben in offenen Gefässen vornimmt.

musste der Glühverlust die Menge der an Kalk ganz gebundenen Kohlensäure ergeben. Eine Schwierigkeit bestand hiebei in der Hygroskopicität dieses Abdampfrückstandes. Bei einigen Versuchen wurde die Kohlensäure desselben auch direct, d. h. durch Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure und Auffangen der entweichenden Kohlensäure in Kalilauge, bestimmt. Doch konnte ich mich überzeugen, dass die erstgenannte Methode für die Bestimmung sehr kleiner Kohlensäuremengen vortheilhafter ist, wesshalb sie auch bei den nachstehenden Versuchen fast ausschliesslich angewendet wurde.

---

1. Versuch. $^1/_2$ *g* Tricalciumphosphat wurde in 1 *l* Wasser suspendirt und durch 24^h Kohlensäure hindurchgeleitet. Die erhaltene Lösung wurde nach dem Filtriren auf 1500 cm^3 gebracht und in je 500 cm^3 eine Kalk-, Phosphorsäure- und Kohlensäurebestimmung gemacht.

Auf 1 *l* gerechnet wurde gefunden:

0·1062 *g* CaO, 0·0916 *g* P_2O_5 und 0·0254 *g* CO_2.

2. Versuch. Wie oben, nur wurde während 48^h Kohlensäure durchgeleitet.

Die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	Mittel
CaO.......	0·0844	0·0900	0·0872
P_2O_5	0·0837	0·0843	0 0840
CO_2	0·0129	—	0·0129

3. Versuch. Wie oben. Die Lösung enthielt im Liter:

0·1000 *g* CaO, 0·0872 *g* P_2O_5 und 0·00676 *g* CO_2.

4. Versuch. Wie oben. Die Lösung enthielt im Liter:

0·1114 *g* CaO, 0·0928 *g* P_2O_5 und 0·0096 *g* CO_2.

5. Versuch. Wie oben, doch wurde bloss 40^h Kohlensäure eingeleitet.

Die Lösung enthielt im Liter:

0·0864 *g* CaO, 0·0706 *g* P_2O_5 und 0·0089 *g* CO_2 (Mittel von zwei Bestimmungen).

6. Versuch. Es wurde während 48h Kohlensäure durchgeleitet; sonst wie oben. Die Lösung enthielt im Liter:

0·0908 *g* CaO, 0·0762 *g* P_2O_5 und 0·0081 *g* CO_2.

7. Versuch. Wie oben, nur wurde während 70h Kohlensäure durchgeleitet und geschah die Bestimmung der ganz gebundenen Kohlensäure wegen ihrer geringen Menge, bei diesem Versuch sowohl, wie auch bei allen nächstfolgenden, in einem grösseren Theil der Lösung.

Die Lösung enthielt im Liter:

0·1108 *g* CaO, 0·0956 *g* P_2O_5 und 0·0082 *g* CO_2.

8. Versuch. Wie oben, doch wurde wieder bloss 48h Kohlensäure eingeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

0·1028 *g* CaO, 0·0796 *g* P_2O_5 und 0·0065 *g* CO_2.

9. Versuch. Wie oben. Die Lösung enthielt im Liter:

0·0599 *g* CaO, 0·0471 *g* P_2O_5 und 0·0042 *g* CO_2.

10. Versuch. 3 *g* Tricalciumphosphat wurden in 10 *l* Wasser suspendirt und während 2½ Tagen ununterbrochen Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	3.	4.	Mittel
CaO	0·1144	0·1152	0·1158	0·1174	0·1157
P_2O_5	0·0858	0·0858	0·0860	0·0880	0·0866
CO_2	0·0133	0·0132	0·0140	0·0130	0·0134

11. Versuch.[1] 2 *g* Tricalciumphosphat wurden in 7 *l* Wasser suspendirt und durch 5 Tage ununterbrochen Kohlensäure durchgeleitet.

[1] Dieser Versuch, wie auch der vorhergehende, wurde in einer paraffinirten Flasche vorgenommen, da der Fall immerhin nicht ausgeschlossen ist, dass sich auch etwas der Glassubstanz auflöst und die Reaction beeinflusst.

Die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	3.	Mittel
CaO	0·1440	0·1366	—	0·1403
P_2O_5	0·1040	0·1036	—	0·1038
CO_2	0·0130	0·0129	0·0125	0·0128

Durch diese Versuche ist nun zunächst bewiesen, dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Tricalciumphosphat wirklich ein chemischer Process stattfindet, da bei jedem derselben eine gewisse Quantität der eingeleiteten Kohlensäure chemisch gebunden worden ist. Es besteht dieser Process der Hauptsache nach offenbar darin, dass die Kohlensäure dem Tricalciumphosphat einen Theil des Kalkes unter Bildung von Calciumcarbonat entzieht, welch' letzteres sich in der kohlensäurehältigen Flüssigkeit auflöst. Es muss aber auch ein Phosphat des Calciums in Lösung gehen, da in dieser neben einem Überschuss von Kalk immer auch Phosphorsäure enthalten ist.

Zur Berechnung des Verhältnisses, in welchem die in Lösung gegangene Phosphorsäure an Kalk gebunden ist, muss man zunächst ausrechnen, wie viel Kalk die in Lösung gegangene ganz gebundene Kohlensäure zur Bildung von Calciumcarbonat braucht; zieht man diese Kalkmenge von der Gesammtmenge des in Lösung gegangenen Kalkes ab, so ergibt sich als Differenz jener Theil des Kalkes, welcher an Phosphorsäure gebunden ist.

Zur besseren Übersicht habe ich die Resultate dieser Berechnung in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei die absoluten Mengen von Kalk, Phosphorsäure und Kohlensäure, welche in Lösung gegangen waren, in procentischen Verhältnisszahlen ausgedrückt sind:

	Gesammt-CaO	CaO an CO_2 gebunden	CaO an P_2O_5 gebunden	CO_2	P_2O_5	P_2O_5 für $(CaO)_2P_2O_5$ berechnet	Differenz gegen die gefundene Menge von P_2O_5	P_2O_5 für $(CaO)_3P_2O_5$ berechnet	Differenz gegen die gefundene Menge von P_2O_5
1. Versuch	47·58%	14·48%	33·1 %	11·38%	41·01%	41·96%	0·92%	—	—
2. Versuch	47·36	8·91	38·45	7·00	45·62	48·74	3·12	32·49%	13·13%
3. Versuch	51·58	4·42	47·16	3·47	44·94	59·80	14·80	39·86	5·10
4. Versuch	52·12	5·67	46·45	4·46	43·42	58·89	15·47	39·26	4·16
5. Versuch	52·07	6·79	45·28	5·34	42·59	57·41	14·82	38·27	4·55
6. Versuch	51·83	5·88	45·95	4·62	43·54	58·26	14·72	38·83	4·71
7. Versuch	51·61	4·86	46·75	3·82	44·56	59·27	14·71	39·51	5·05
8. Versuch	54·43	4·35	50·08	3·42	42·15	63·50	21·35	42·32	0·17
9. Versuch	53·84	4·80	49·04	3·77	42·38	62·17	19·79	41·45	0·93
10. Versuch	53·64	7·9	45·74	6·21	40·14	57·99	17·85	38·66	1·48
11. Versuch	51·61	6·33	48·28	4·98	40·40	61·21	20·81	40·81	0·14

Aus dieser Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Zahlen ergibt sich zunächst, dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Tricalciumphosphat folgender Process stattfinden muss:

$$Ca_3(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O = Ca_2H_2(PO_4)_2 + CaCO_3.$$

Es findet also eine Zerlegung des Tricalciumphosphats in Calciumcarbonat und Dicalciumphosphat statt.

Damit ist aber nicht erklärt, wieso die Aufschliessung des Tricalciumphosphats zu Dicalciumphosphat nur bei einem einzigen Versuch (Nr. 1) vollständig vor sich gegangen ist, während sie bei allen anderen nur theilweise stattgefunden hat. Ein Vergleich der Tabelle mit der auf Seite 569 und 570 gegebenen Beschreibung der Versuche zeigt sogar, dass die Aufschliessung eine umso geringere war, je länger die Einwirkung der Kohlensäure auf das Tricalciumphosphat stattgefunden hatte.[1]

Am naheliegendsten ist es nun anzunehmen, dass der oben aufgestellte Process nur am Anfange vor sich geht und dass sich später das noch ungelöste Tricalciumphosphat zum Theil auch als solches auflöst, da die Gegenwart des nunmehr in Lösung vorhandenen doppeltkohlensauren Kalkes jedenfalls hindernd auf die Bildung einer grösseren Menge von Dicalciumphosphat einwirken muss; ist es ja bekannt, dass der kohlensaure Kalk im Stande ist, Dicalciumphosphat in Triphosphat umzuwandeln.

Zur experimentellen Stütze des eben Gesagten wurden folgende zwei Versuche angestellt:

3 *g* Tricalciumphosphat und 2 *g* Calciumcarbonat wurden in 8 *l* Wasser vertheilt und der Einwirkung eines Kohlensäurestromes ausgesetzt.

---

[1] Dass die in Lösung gegangenen Mengen von Kalk, Phosphorsäure und Kohlensäure und insbesonders das Verhältniss der gelösten Quantitäten der beiden erstgenannten Substanzen bei den obigen Versuchen so wenig mit der Dauer der Einwirkung des Kohlensäurestromes übereinstimmen, lässt sich darauf zurückführen, dass nicht alle Versuche unter denselben äusseren Umständen, wie: Temperatur, Häufigkeit des Aufrührens etc. vorgenommen werden konnten. Jene Versuche, bei welchen dies annähernd stattgefunden hat, stimmen aber ziemlich gut mit einander überein, so Nr. 1 mit 2; 3 mit 4, 5, 6, 7; 8 mit 9, 10 und 11.

1. **Versuch.** Dauer des Einleitens 24^h; die Lösung enthielt im Liter:

$0\cdot1844\,g$ CaO, $0\cdot3370\,g$ P_2O_5 und $0\cdot1100\,g$ CO_2.

2. **Versuch.** Dauer des Erhitzens 48^h; die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	Mittel
CaO.......	0·2136	0·2105	0·2120 *g*
P_2O_5	0·06074	0·06204	0·0614
CO_2.......	0·1120	0·1093	0·1106

Die gefundenen Mengen procentisch ausgedrückt und tabellarisch zusammengestellt:

	Gesammt-CaO	CaO an CO_2 gebunden	CaO an P_2O_5 gebunden	CO_2	P_2O_5	P_2O_5 für $Ca_3(PO_4)_2$ berechnet
1. Versuch ..	56·20%	42·66%	13·54%	33·52%	10·27%	11·4 %
2. Versuch ..	55·20	36·65	18·55	28·80	15·99	15·68

Das Ergebniss dieser zwei Versuche ist daher, dass sich Tricalciumphosphat in einer Lösung von doppeltkohlensaurem Kalk **als solches** löst.

Der bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Tricalciumphosphat hinterbleibende ungelöste Rückstand wurde bei einem Versuch ebenfalls analysirt, und zeigte sich — wie ja nicht anders zu erwarten war — dass derselbe aus fast reinem Tricalciumphosphat besteht, dem eine sehr geringe Menge von kohlensaurem Kalk beigemischt ist.

Gefunden	Berechnet für $Ca_3(PO_4)_2$
$0\cdot0774\,g$ CaO	
$0\cdot0606\,g$ P_2O_5	$0\cdot0654\,g$ P_2O_5

Sein Kohlensäuregehalt war so minimal, dass er quantitativ nicht bestimmt werden konnte.

II. Einwirkung von Eisenhydroxyd auf Tricalciumphosphat bei Gegenwart von Kohlensäure.

Dass bei der Einwirkung von Eisenhydroxyd auf Tricalciumphosphat möglicherweise ein chemischer Process stattfinden kann, dafür spricht unter Anderem die wichtige Rolle, welche das Eisenhydroxyd bei der Absorption der Phosphorsäure durch den Boden spielt.[1] Meine diesbezüglichen Versuche ergaben nun, dass das Eisenhydroxyd thatsächlich im Stande ist, auf das Tricalciumphosphat phosphorsäureentziehend zu wirken, vorausgesetzt, dass man die beiden Substanzen bei Gegenwart von Wasser und Kohlensäure aufeinander einwirken lässt.[2]

Die Ausführung der Versuche, wie auch die quantitative Bestimmung der in Lösung gegangenen Mengen von Kalk, Phosphorsäure und ganz gebundener Kohlensäure geschah genau so wie bei den im ersten Theile dieser Arbeit beschriebenen Versuche (S. 569 und 570). Das Eisenhydroxyd wurde stets in frisch gefälltem Zustande angewendet.

I. Versuch. 1 *g* Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd aus 0·4 *g* Eisen wurden in 450 cm^3 Wasser vertheilt und durch 17^h Kohlensäure durchgeleitet. Die erhaltene Lösung enthielt (nach dem Filtriren) im Liter:

0·0776 *g* CaO, 0·0165 *g* P_2O_5 und 0·041 *g* CO_2.

---

[1] Ritthausen: Landwirthschaftliche Versuchsstationen, Bd. 20, S. 401; siehe ferner das Capitel über die Absorption der Phosphorsäure im Lehrbuch der Agriculturchemie von R. Sachse.

[2] Es ist aber nicht unmöglich, dass ein ähnlicher Process auch ohne die Mithilfe der Kohlensäure stattfinden kann; wenigstens ergab ein in dieser Richtung angestellter Versuch, dass durch längeres Aufeinanderwirken von Eisenhydroxyd und Tricalciumphosphat, bei Gegenwart von viel Wasser, eine Lösung erhalten wird, die in 2 *l* 0·035 *g* CaO und 0·00563 *g* P_2O_5 enthält, während der gefundenen Kalkmenge, auf $Ca_3(PO_4)_2$ gerechnet, 0·0303 *g* P_2O_5 — also viel mehr — entspricht.

Die bei diesem Versuche in Lösung gegangenen Substanzmengen sind aber so gering, dass von einem näheren Studium dieser Reaction Abstand genommen wurde.

II. Versuch. $0 \cdot 43\, g$ Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd aus $0 \cdot 18\, g$ Eisen wurden in $1\, l$ Wasser suspendirt und während 30^h unter Eiskühlung Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

$0 \cdot 1117\, g$ CaO, $0 \cdot 0537\, g$ P_2O_5 und $0 \cdot 0219\, g$ CO_2.

Die Analyse des ungelösten Rückstandes ergab, dass derselbe $0 \cdot 0506\, g$ CaO und $0 \cdot 1244\, g$ P_2O_5 enthielt. Nimmt man an, dass der Kalk an die Phosphorsäure in Form von Triphosphat gebunden ist, so entfallen auf die gefundene Menge desselben $0 \cdot 0427\, g$ P_2O_5; folglich ist der Rest von $0 \cdot 0816\, g$ P_2O_5 dem Tricalciumphosphat durch das Eisenhydroxyd entzogen worden und an dieses letztere gebunden.[1]

III. Versuch. $0 \cdot 4524\, g$ Calciumphosphat und Eisenhydroxyd aus $0 \cdot 17\, g$ Eisen wurden in $1\, l$ Wasser suspendirt und während 100^h unter Eiskühlung Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

$0 \cdot 1341\, g$ CaO, $0 \cdot 0774\, g$ P_2O_5 und $0 \cdot 0192\, g$ CO_2.

Der Rückstand enthielt: $0 \cdot 0647\, g$ CaO und $0 \cdot 0941\, g$ P_2O_5; die gefundene Kalkmenge braucht zur Bildung von Tricalciumphosphat $0 \cdot 0546\, g$ P_2O_5, folglich sind $0 \cdot 0394\, g$ P_2O_5 an Eisen gebunden.

Controle:

Gesammtkalk (in der Lösung und dem Rückstand)		Gesammtphosphorsäure (in der Lösung und dem Rückstand)	
Gefunden	Berechnet (aus der angewandten Menge von Tricalciumphosphat)	Gefunden	Berechnet (aus der angewandten Menge von Tricalciumphosphat)
$0 \cdot 2654\, g$ CaO	$0 \cdot 2452\, g$ CaO	$0 \cdot 2101\, g$ P_2O_5	$0 \cdot 2072\, g$ P_2O_5

[1] Die Analyse des Rückstandes bildet auch eine Controle für die Richtigkeit der in der Lösung ausgeführten Kalk- und Phosphorsäurebestimmungen.

Gesammtkalk (in der Lösung und dem Rückstand)		Gesammtphosphorsäure (in der Lösung und dem Rückstand)	
Gefunden	Berechnet (aus der angewandten Menge von Tricalciumphosphat)	Gefunden	Berechnet (aus der angewandten Menge von Tricalciumphosphat)
$0 \cdot 2182\, g$ CaO	$0 \cdot 2334\, g$ CaO	$0 \cdot 2048\, g$ P_2O_5	$0 \cdot 1972\, g$ P_2O_5

IV. Versuch. 2·4 *g* Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd aus 1 *g* Eisen wurden in 10·5 *l* Wasser suspendirt und während dreier Tage ununterbrochen Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
CaO........	0·1144	0·1148	0·1186	0·1202	0·1234	0·1182
P_2O_5........	0·0658	0·0658	0·0659	0·0661	0·0664	0·0661
CO_2........	0·0211	0·0213	0·0218	0·0204	—	0·0212

V. Versuch. 3 *g* Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd aus 4 *g* Eisen wurden in 10·5 *l* Wasser suspendirt und während 50^h Kohlensäure durchgeleitet. Nach dieser Zeit wurde filtrirt und die Lösung in zwei Theile zu je 5 *l* getheilt. Diese beiden Theile sollen mit Lösung Nr. 1 und Nr. 2 bezeichnet werden. Die Lösung Nr. 1 enthielt im Liter:

	1.	2.	3.	Mittel
Ca O........	0·1192	0·1182	0·1126	0·1167 *g*
P_2O_5........	0·0345	0·0347	—	0·0346
CO_2........	0·0495	0·0530	—	0·0514

Die Lösung Nr. 2 wurde mit genau 5 *l* Wasser verdünnt und mit einer neuen Menge von Eisenhydroxyd aus 1 *g* Eisen durch 70^h der Einwirkung eines Kohlensäurestromes ausgesetzt; die nun resultirende Lösung enthielt in 2 *l*:

	1.	2.	Mittel
Ca O........	0·1126	0·1132	0·1129 *g*
P_2O_5........	0·0082[1]	0·0072	0·0077
CO_2........	0·0739	0·0742	0·0740

[1] Diese Bestimmung wurde wegen der geringen Menge der in Lösung befindlichen Phosphorsäure in 4 *l* derselben vorgenommen.

In dem ungelösten Rückstand wurde eine Phosphorsäurebestimmung ausgeführt und hiebei 0·1373 *g* P_2O_5 gefunden; daraus rechnete ich (mit Hilfe der in der Lösung Nr. 1 gefundenen Phosphorsäuremenge) die in der zweiten Columne angeführte Phosphorsäuremenge.

Controle:

Im Rückstande sind 0·1373 *g* P_2O_5 enthalten,
in der ganzen Lösung Nr. 2 0·0408 *g* „ „

Summe 0·1781 *g* P_2O_5 gegen 0·1730 *g* P_2O_5,

welche sich durch Rechnung aus der bei der Analyse der Lösung Nr. 1 gefundenen Phosphorsäuremenge ergibt.

Trotzdem sich also die Differenzen in den Phosphorsäurebestimmungen nur innerhalb der erlaubten Grenzen bewegen und auf den durch die analytische Methode bedingten Fehler zurückzuführen sind, konnten wegen der so geringen Menge der Phosphorsäure, wo eine kleine Differenz einen grossen Ausschlag gibt, die oben erhaltenen Zahlen nicht weiter benützt werden.

Doch war der Zweck dieses letzteren Versuches mit der Lösung Nr. 2 insoferne erreicht, als durch denselben constatirt ist, dass durch nochmalige Behandlung mit einer frischen Menge von Eisenhydroxyd eine weitere Phosphorsäureentziehung stattfindet. Um zu sehen, wie weit dies getrieben werden kann, wurden 2 *l* der Lösung Nr. 2 abermals mit frischem Eisenhydroxyd aus 1 *g* Eisen während 24^h einem Kohlensäurestrom ausgesetzt. In der nunmehr erhaltenen Lösung war nur mehr kohlensaurer Kalk und keine Spur von Phosphorsäure enthalten.

VI. Versuch.[1] 3 *g* Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd aus 1 *g* Eisen wurden in 10 *l* Wasser suspendirt und während 20^h Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	3.	Mittel
CaO	0·1196	0·1212	0·1220	0·1214 *g*
P_2O_5	0·0764	0·0765	0·0774	0·0767
CO_2	0·0140	0·0133	0·0143	0·0139

[1] Dieser Versuch, ebenso wie der nächstfolgende, wurde in einer paraffinirten Flasche vorgenommen, um einen eventuellen Einfluss gelöster Glassubstanz auszuschliessen.

VII. Versuch. 2·5 *g* Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd aus 2 *g* Eisen wurden in 8 *l* Wasser suspendirt und während 20^h Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	3.	Mittel
CaO	0·1206	0·1210	—	0·1208 *g*
P_2O_5	0·0542	[1]	[1]	0·0542
CO_2	0·0307	0·0321	0·0334	0·0320

Der ungelöste Rückstand enthielt:

0·2890 *g* CaO, 0·4470 *g* P_2O_5 und 0·0079 *g* CO_2.

In diesem Rückstand ist also auch eine geringe Quantität von Kohlensäure enthalten; diese braucht zur Bildung von Calciumcarbonat 0·0100 *g* CaO, daher sind 0·2350 *g* P_2O_5 an Kalk und 0·2120 *g* P_2O_5 an Eisen gebunden. Der Gehalt dieses Rückstandes an kohlensaurem Kalk erklärt sich wohl am einfachsten so, dass man annimmt, dass während des Filtrirens der Lösung ein Theil der absorbirten Kohlensäure entweicht und sich in Folge dessen ein Theil des in Lösung befindlichen Calciumcarbonats niederschlägt.

Das Resultat der eben beschriebenen Versuche ist nun zunächst, dass das Eisenhydroxyd im Stande ist, dem Tricalciumphosphat bei Gegenwart von Kohlensäure die Phosphorsäure zu entziehen, und dass dieser Process unter gewissen Umständen (siehe den V. Versuch) sogar quantitativ verläuft.

Zur Berechnung des Verhältnisses, in welchem die in Lösung gegangene Phosphorsäure an Kalk gebunden ist, habe ich den schon im ersten Theile dieser Arbeit (siehe S. 571) eingeschlagenen Weg benützt, und sind die Resultate dieser Berechnung in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei, ebenso wie früher, die absoluten Mengen von Kalk, Phosphorsäure und Kohlensäure, welche in Lösung gegangen waren, in procentischen Verhältnisszahlen ausgedrückt sind.

---

[1] Diese Bestimmungen misslangen.

	Gesammt-CaO	CaO an CO_2 gebunden	CaO an P_2O_5 gebunden	CO_2	P_2O_5	P_2O_5 berechnet für $Ca_3(PO_4)_2$	Differenz gegen die gefundene Menge von P_2O_5	P_2O_5 berechnet für $(CaO)_4P_2O_5$	Differenz gegen die gefundene Menge von P_2O_5
I. Versuch.....	57·44%	38·65%	18·79%	30·37%	12·19%	15·88%	3·69%	11·91%	0·28%
II. Versuch.....	59·64	14·9	44·74	11·71	28·65	—	—	28·36	0·29
III. Versuch.....	58·14	10·59	47·55	8·32	38·53	40·2	6·67	30·14	3·39
IV. Versuch.....	57·53	13·13	44·4	10·32	32·15	37·52	4·97	28·14	4·02
V. Versuch.....	57·57	32·26	25·31	25·35	17·07	—	—	16·04	1·03
VI. Versuch.....	57·26	8·34	48·92	6·56	36·17	41·35	5·18	31·01	5·16
VII. Versuch....	58·35	19·68	38·67	15·46	26·18	32·68	6·5	24·51	1·67

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass bei dem Processe der Entziehung der Phosphorsäure des Tricalciumphosphats durch Eisenhydroxyd das Verhältniss zwischen den in Lösung befindlichen Mengen von Kalk und Phosphorsäure bedeutend alterirt worden ist, indem diese nun im Verhältniss von $4CaO : 1P_2O_5$ mit einander verbunden erscheinen. Die Analysenresultate bei den Versuchen I, II, III, V und VII stimmen mehr weniger gut auf die Formel $(CaO)_4P_2O_5$, während bei den Versuchen IV und VI die Phosphorsäureentziehung nicht so weit gegangen ist; die erhaltenen Zahlen entsprechen aber immerhin mehr der Formel $(CaO)_4P_2O_5$ als jener des Tricalciumphosphats. Dass in diesen zwei Fällen der Process nicht so weit gediehen ist, führe ich, nach den Erfahrungen, die ich bei dem Studium dieser Reaction gemacht habe, auf eine ungenügende Menge von Eisenhydroxyd zurück.

Ob nun wirklich bei der in Rede stehenden Reaction ein Tetracalciumphosphat entsteht, lässt sich mit Gewissheit nicht sagen, da immerhin der Fall möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich ist, dass die untersuchten Lösungen ein, oder mehrere noch basischere Phosphate, neben Tricalciumphosphat, enthielten.

Will man nun aus den Resultaten der vorliegenden Untersuchung einen Rückschluss auf die Umwandlungen, welche ein in den Boden gebrachtes Calciumphosphat erleidet, ziehen, so ergibt sich, dass dieses — die Gegenwart einer genügenden Menge von Eisenhydroxyd und Kohlensäure vorausgesetzt — seine Phosphorsäure an das Eisen abgibt, so dass also schliesslich die ganze Phosphorsäure, welche man dem Boden in Form eines Calciumphosphats zugeführt hat, in diesem als phosphorsaures Eisenoxyd enthalten ist.

Die Thonerde, welcher man eine ähnliche Rolle wie dem Eisenhydroxyd zuschreiben muss, kommt hiebei weniger als das letztere in Betracht, da sie, als stärkste Silicatbase, bei der Verwitterung der Gesteine wohl in weit geringerem Masse als das Eisenhydroxyd auftreten dürfte.

Die obige Annahme, dass die absorbirte Phosphorsäure — in jenen Fällen, in welchen die Umstände dafür günstig sind — im Boden an Eisen gebunden ist, erklärt unter Anderem auch die Thatsache, dass Lysimeter- und Drainwässer immer nur eine äusserst geringe Menge Phosphorsäure enthalten.

Zur Beantwortung der weiteren Frage, in welcher Weise die so absorbirte Phosphorsäure wieder in Lösung gebracht wird, fehlt bis jetzt das experimentelle Material; die von Tuxen[1] gefundene Thatsache, dass bereits absorbirte Phosphorsäure durch Natriumsalze leichter als mit reinem Wasser ausgewaschen werden kann, dürfte aber vielleicht einen Anhaltspunkt zur Lösung dieser Frage geben.

[1] Peters, Ann. d. Landw., Bd. 49, S. 31.

Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonin

von

Dr. G. Pum.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Wie Zd. H. Skraup in einer kurzen Notiz[1] mitgetheilt hat, verhalten sich die Chinaalkaloide gegen Jodwasserstoffsäure zum Theil ganz anders, als nach ihrem Verhalten gegen Chlor und Bromwasserstoffsäure hätte vermuthet werden können, und letzteres gilt unter andern auch vom Cinchonin, dessen Untersuchung von mir durchgeführt worden ist. Dasselbe Thema haben später auch die Herren Lippmann und Fleissner in Angriff genommen,[2] sind aber merkwürdigerweise im wesentlichen Punkte zu ganz anderen Resultaten gelangt als ich. Dies ist die Veranlassung, dass ich meine Arbeit in dem Stadium, in welchem sie vor Beginn der Sommerferien lag, veröffentliche.[3]

---

[1] Diese Monatshefte, XII, 431.

[2] Berl. Ber., 1891, 2827.

[3] In der Mittheilung über „Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin und Isochinin" im Juliheft haben die Herren Lippmann und Fleissner nicht das Geringste erwähnt, dass sie die Versuche über das Chinin hinaus ausdehnen wollen. Dass im hiesigen Institute Arbeiten über das Verhalten aller leicht zugänglichen Chinaalkaloide gegen Jodwasserstoffsäure ausgeführt werden, haben die Herren um Mitte Juli durch einen leider vergeblichen Briefwechsel erfahren, der eine billige Abgrenzung des Gebietes bezweckt hat, aber auch bei dieser Gelegenheit nichts von jener Ausdehnung mitgetheilt.

Additionsproduct aus Cinchonin und Jodwasserstoffsäure.

30 *g* aus dem Sulfat gefälltes, bei 120° getrocknetes Cinchonin wurden mit 150 *g* mit gewöhnlichem Phosphor entfärbter Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 vier Stunden auf dem Dampfbade erwärmt. Beim Mischen der Säure mit dem Cinchonin erstarrt anfangs die ganze Masse, beim Erwärmen tritt nach und nach fast vollständige Lösung ein, später aber scheidet sich allmälig ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich nach ungefähr vierstündigem Erhitzen nicht mehr vermehrt. Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen Krystalle durch Absaugen von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure befreit und mit absolutem Alkohol gewaschen. Sie wurden durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem 50%igem Alkohol gereinigt. Die überschüssige Jodwasserstoffsäure destillirte ich im Vacuum ab, sie hinterliess nur kleine Mengen eines Rückstandes, der sich von den erst erhaltenen Krystallen nicht unterschied. Die gereinigte Substanz bildet gelbliche grössere Krystalle, die ziemlich lichtempfindlich sind, sie bräunen sich schon nach kurzer Zeit am Lichte, sind in absolutem Alkohol sehr schwer, in der ungefähr zehnfachen Menge heissen 50%igen Alkohols löslich. Durch längeres Kochen mit Alkohol, beim Eindampfen der Lösungen bei gewöhnlichem Luftdrucke sowohl, als auch im Vacuum tritt Zersetzung ein und scheiden sich beim Einengen braun gefärbte Krusten ab, aus denen in keiner Weise mehr die früher erwähnten Krystalle erhalten werden konnten. Die Ausbeute nicht umkrystallisirter Substanz ist nahezu quantitativ.

Die reinen Krystalle sind bei Lichtabschluss beständig, erhitzt entwickeln sie um 223 Joddämpfe und schmelzen bei 230.

I. 0·649 *g* Substanz, über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·673 *g* AgJ.

II. 0·2045 *g* Substanz, über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0·251 *g* CO_2 und 0·0685 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$	Gefunden
C	33·69	33·44
H	3·68	3·71
J	56·16	56·08

Die angeführten Zahlen der Analysen ergeben, dass ein Molekül Cinchonin drei Moleküle Jodwasserstoff aufgenommen hat, da aber im sauren Cinchoninsalz auf ein Molekül Base nur zwei Moleküle Jodwasserstoff kommen, so geht zweifellos daraus hervor, dass Jodwasserstoff auch additionell aufgenommen worden ist. Zu einem ähnlichen Resultat kommen auch die Herren Lippmann und Fleissner, nur fanden sie den Schmelzpunkt der additionellen Verbindung bei 220° anstatt 230°.

Um zu entscheiden, wie viele Moleküle Jodwasserstoff als Säure fungiren, respective an das Cinchonin addirt sind, wurde eine stufenweise Abspaltung von Jodwasserstoff mit ungefähr 5% alkoholischen Ammoniak versucht. Bei Anwendung der theoretischen Mengen von alkoholischem Ammoniak, um ein Molekül, als auch zwei Moleküle Jodwasserstoff abzuspalten, sowie auch bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak erhielt ich immer dasselbe Reactionsproduct, und zwar sowohl bei längerer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur, als auch beim Erwärmen auf dem Dampfbade. Die beste Ausbeute ergab folgendes Verfahren: 5 *g* der fein gepulverten Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$ werden mit 10 *g* absolutem Alkohol in einem Becherglase angerührt und unter beständigem Umrühren nach und nach 2·4 cm^3 alkoholisches Ammoniak (1 cm^3 = 0·05355 NH_3) aus einer Bürette zufliessen gelassen. Die Flüssigkeit reagirte alkalisch, ein darüber gehaltenes feuchtes rothes Lackmuspapier wurde durch das freie Ammoniak gebläut. Bei Zusatz des Ammoniaks geht die gelbe Farbe in weiss über, es tritt zum grossen Theile Lösung ein, erst nach längerer Zeit und starkem Rühren erstarrt das Ganze zu einem gelblichweissen Krystallbrei. Derselbe abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen, löst sich in der zehnfachen Menge kochenden absoluten Alkohols, aus welcher Lösung sich beim Erkalten gelblichweisse nadelförmige Krystalle abscheiden. Um dieselben zu reinigen, wurden sie nochmals aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle sind fast weiss, färben sich am Lichte ebenfalls gelb bis braun, sind, vom Lichte geschützt, beständig und bilden weiche Nadeln. Beim längeren Kochen mit Alkohol tritt ebenfalls Zersetzung ein, es bilden sich amorphe häutige Abscheidungen. Beim blossen Aufkochen mit absolutem Alkohol lösen sie sich in der 10—12fachen

Menge desselben ohne Zersetzung, und beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil aus. Die durch Ammoniak abgeschiedenen Krystalle schmelzen bei 158—160°, nach dem Umkrystallisiren erhöht sich der Schmelzpunkt auf 187—190°, dann nicht mehr. Dem Schmelzen geht Bräunung voraus, die bei 175° deutlich wird. Von der über concentrirter H_2SO_4 im Dunkeln getrockneten Substanz gaben:

0·220 *g* 0·334 *g* CO_2 und 0·087 *g* H_2O.
0·258 *g* 0·216 *g* AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$	Gefunden
C......	41·47	41·36
H......	4·36	4·39
J......	46·15	46·08

Die Zahlen der Analyse lassen den neuen Körper zweifellos als Dijodwasserstoffadditionsproduct des Cinchonins $C_{19}H_{24}J_2N_2O$ erscheinen. Das früher beschriebene Trijodwasserstoffadditionsproduct ist also das einfach jodwasserstoffsaure Salz.

Nitrat.

2 *g* Dijodwasserstoffcinchonin wurden mit der gleichen Menge Alkohol angerührt und unter Umrühren 8 cm^3 $^9/_{10}$-Normalsalpetersäure zufliessen gelassen, nach längerem Stehen abgesaugt und mit Weingeist gewaschen. Das ausgewaschene Salz krystallisirte ich zweimal aus der fünffachen Menge 25 $^0/_0$ igen Alkohols um. Es bildet schwach gelblich gefärbte, ziemlich compacte Krystalle, welche lufttrocken über concentrirter Schwefelsäure nichts an Gewicht verlieren, also kein Krystallwasser enthalten.

0·325 *g* Substanz gaben 0·256 *g* AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2(HJ)_2HNO_3$	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2(HNO_3)_2$	Gefunden
J........	41·40	37·54	41·25

Die aus dem Nitrat mit alkoholischem Ammoniak ausgefällte Base zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wieder den Schmelzpunkt 187—190°.

Obwohl bei der Darstellung diejenige Menge von Säure, welche zur Bildung des sauren Salzes hinreicht, verwendet wurde, entstand doch nur das neutrale Nitrat.

Sulfat.

2 *g* Dijodwasserstoffcinchonin, mit 2 *g* absolutem Alkohol angerührt, versetzte ich mit 6·6 *cm*³ $^{11}/_{10}$-Normalschwefelsäure, dann wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, in 10 *g* kochendem 25%igen Alkohol gelöst und erkalten gelassen. Das erhaltene Salz krystallisirt in derben, fast weissen Krystallen und ist wie das Nitrat krystallwasserfrei.

0·325 *g* gaben 0·254 *g* AgJ.
0·531 *g* gaben 0·102 *g* $BaSO_4$.

	Berechnet für		
	$\{C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2\}_2H_2SO_4$	$C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2H_2SO_4$	Gefunden
J	42·38	39·17	42·21
SO_3	6·68	12·35	6·59

Die obigen gefundenen Zahlen stimmen wieder mit denen für das neutrale Salz berechneten, es scheint also das Dijodwasserstoffcinchonin nicht befähigt zu sein, saure Salze zu bilden. Nachdem die Base $C_{19}H_{24}J_2N_2O$ ohne Änderung ihrer Zusammensetzung in Salze übergeführt und aus diesen ohne Änderung des Schmelzpunktes abgeschieden werden konnte, kann über ihre Zusammensetzung und über die Thatsache, dass Cinchonin sich gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure ganz anders verhält wie gegen Chlor und Bromwasserstoffsäure kein Zweifel bestehen. Zu ganz anderen Schlüssen sind die Herren Lippmann und Fleissner gekommen, sie finden das Verhalten des Cinchonins gegen Jodwasserstoff in schönster Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen, demnach soll die von ihnen isolirte jodhältige Base die Zusammensetzung $C_{19}H_{23}JN_2O$ haben. Die Aufklärung dieser Differenz muss den genannten Chemikern überlassen bleiben, ich möchte bloss hervorheben, dass der von ihnen angegebene Schmelzpunkt für das „Hydrojodcinchonin", 158° bis

160°, auffallend mit jenem übereinstimmt, den ich bei nicht genügend gereinigtem Dihydrojodcinchonin beobachtet habe.[1]

Einwirkung von C_2H_5ONa auf Dihydrojodcinchonin.

5 *g* Dihydrojodcinchonin wurden mit 5 *g* absolutem Alkohol angerührt und dann mit 0·5 *g* Na, welches in 6 *g* absolutem Alkohol gelöst war, circa 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gegossen und ausgewaschen, keine Jodreaction gab. Nun wurde die ganze Masse in Wasser gegossen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die zwischen Filtrirpapier getrocknete Substanz digerirte ich dann mit der ungefähr dreifachen Menge Äther, filtrirte und destillirte den Äther auf dem Dampfbade ab. Es hinterblieb ein gelber Syrup, der nach längerer Zeit krystallinisch erstarrte, die Krystalle liessen sich aber weder durch Umkrystallisiren, noch durch Aufstreichen auf Thonplatten von der anhängenden zähen Mutterlauge befreien; auch die Darstellung eines Zinkdoppelsalzes lieferte keinen Erfolg. Der ätherlösliche Theil des Reactionsproductes bildet ungefähr den vierten Theil des Ganzen. Ich werde die Untersuchung desselben, wenn ich genügend Material habe, fortsetzen, um festzustellen, ob Isocinchonin vorliegt oder nicht. Das in Äther nicht lösliche Reactionsproduct ist nichts Anderes als Cinchonin. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol verflüssigten sich die Krystalle bei 252° gleichzeitig mit einer Probe von Cinchonin aus Cinchonindisulfat und stimmten mit diesem auch in Aussehen und Löslichkeit.

Einwirkung von salpetersaurem Silber auf $C_{19}H_{22}(HJ)_3N_2O$.

5·7 *g* $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$, in 86 *g* 50%igem Alkohol gelöst, wurden mit 4·3 *g* salpetersaurem Silber in 10 *g* Wasser gelöst und kurze Zeit auf dem Dampfbade erwärmt. Die Umsetzung

[1] Die genannten Chemiker haben mit ihrer Base bloss eine Jodbestimmung ausgeführt, die 28·96% gegenüber 30·08, die sich für $C_{19}H_{23}JN_2O$, 46·15, die sich für $C_{19}H_{24}J_2N_2O$ berechnet, lieferte. Da ich gefunden habe, dass meine Base, mit alkoholischem Ammoniak einige Stunden gekocht, noch immer 40—43% Jod enthält, kann der niedrige Jodgehalt einer Zersetzung des abgeschiedenen Productes kaum zuzuschieben sein.

geht sehr rasch vor sich. Die vom Jodsilber getrennte Lösung war vollständig farblos, sie wurde nun tropfenweise mit kohlensaurem Natron, um etwaiges überschüssiges Silber zu entfernen, versetzt, dann vollständig mit Natriumcarbonat ausgefällt. Der gewaschene Niederschlag zwischen Filtrirpapier getrocknet, gab an Äther fast gar nichts ab. Der ätherunlösliche Rückstand aus absolutem Alkohol mehreremale umkrystallisirt, lieferte Krystalle, welche in den Eigenschaften und dem Aussehen dem Cinchonin glichen und den Schmelzpunkt 251·5° zeigten. Dass die Zersetzung mit Natriumäthylat neben Cinchonin eine zweite Base liefert, die mit Silbernitrat aber fast ausschliesslich Cinchonin, ist erwähnenswerth. Lippmann und Fleissner fanden, dass Wasser unter Druck aus ihrem Producte Cinchonin und vielleicht auch Isocinchonin bildet.

Nascirender Wasserstoff verwandelt das Trihydrojodcinchonin in eine flüssige, im Vacuum anscheinend unzersetzt siedende Base, deren Untersuchung im Gange ist.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. IX. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XXII. SITZUNG VOM 5. NOVEMBER 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni—Juli 1891), Abth. II. a. und das Heft V (Mai 1891), Abth. III des 100. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Das k. und k. Reichs-Kriegs-Ministerium „Marine-Section“ spricht dem Präsidium der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften seine Zustimmung aus zu der gewünschten Bezeichnung der während der diesjährigen Expedition S. M. Schiffes „Pola“ aufgefundenen, nach den bisher bekannten Lothungen tiefsten Stelle des Mittelmeeres als „Pola-Tiefe“ und theilt mit, dass gleichzeitig an das k. und k. hydrographische Amt in Pola der Auftrag ergangen ist, die Daten betreffend diese Tiefe, sowie deren Namengebung in den von diesem Amte herausgegebenen „Hydrographischen Nachrichten“ zu publiciren.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Mittheilung über eine von med. stud. Ludwig Mach erdachte und bei seinen Versuchen mit Erfolg angewendete Modification des Jamin'schen Interferenzrefractometers.

Prof. O. Stolz in Innsbruck übersendet einen Aufsatz: „Die Maxima und Minima der Functionen von mehreren Veränderlichen“.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, übersendet eine vorläufige Mittheilung über „Neue Gallmilben“ (2. Fortsetzung).

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium: „Über die Darstellung der Methylpropylessigsäure aus Acetessigester und Malonsäure-Diäthylester und die Löslichkeitsbestimmungen einiger Salze dieser Säure und der Trimethylessigsäure", von Herrn Eduard Stiassny.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung: „Über die Berechnung einer Kometenbahn mit Berücksichtigung von Gliedern höherer Ordnung".

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Wien, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Eine Methode zur graphischen Darstellung der Richtungsänderungen der erdmagnetischen Kraft".

Über die Darstellung der Methylpropylessigsäure aus Acetessigester und Malonsäurediäthylester und die Löslichkeitsbestimmungen einiger Salze dieser Säure und der Trimethylessigsäure

von

Eduard Stiassny.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

Vorliegende Arbeit schliesst sich an die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Löslichkeit von Salzen der fetten Säuren an. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach der von Raupenstrauch[1] beschriebenen Methode mit den angegebenen Apparaten ausgeführt.

Um eine Gewähr für die vollständige Sättigung (jedoch nicht Übersättigung) der Lösungen zu haben, wurden die Bestimmungen stets nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode durchgeführt. Schwer lösliche Salze wurden längere Zeit geschüttelt als leicht lösliche. Die nach beiden Methoden erzielten Resultate stimmen meist in befriedigender Weise überein.

Die Gewichtstheile Salz, welche mit 100 Gewichtstheilen Wasser eine gesättigte Lösung bilden, sind als Löslichkeitszahlen angeführt.

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet.

Methylpropylessigsäure.

Darstellung aus Acetessigester.

Ich schicke voraus, dass die auf diesem Wege gewonnene Säure wegen ihrer geringen Menge von mir zu Löslichkeits-

[1] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 563.

bestimmungen nicht verwendet wurde; wenn ich nichtsdestoweniger die Darstellung beschreibe, so geschieht dies wegen der von mir bei dieser Gelegenheit beobachteten, immerhin auffälligen Verdrängung des Äthyls der Carbäthoxylgruppe des Esters durch Methyl.

Den Ausgangspunkt bildete ein mir vom Laboratorium zur Verfügung gestellter Propylacetessigester. Derselbe wurde gereinigt, fractionirt und der von 206—209° übergehende Antheil zur Methylirung verwendet.

Die Methylirung wurde durch Eintragen des Esters in die Auflösung der eineinhalbfachen theoretischen Menge metallischen Natriums in der zehnfachen Menge absoluten Methylalkohols und Zufügen der entsprechenden Menge Jodmethyl zu dem gebildeten Natriumpropylacetessigester (CH_3—CO—CNa(C_3H_7)$COOC_2H_5$) bewirkt.

Nach beendigter Reaction wurde der alkylirte Acetessigester in der üblichen Weise rein abgeschieden. Die bei der Fractionirung von 200—205° übergehende Hauptmenge wurde analysirt.

I. 0·2170 *g* Substanz gaben 0·4973 *g* CO_2 und 0·1845 *g* H_2O.
II. 0·4203 *g* Substanz gaben 0·9666 *g* CO_2 und 0·3565 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{16}O_3$
	I.	II.	
C	62·48	62·71%	62·79%
H	9·44	9·42	9·3

Diese Analyse hat demnach keineswegs die für den erwarteten Methylpropyl-Acetessigsäure-Äthylester erwarteten Zahlen

C . . . . 64·51%
H . . . . 9·68

ergeben; hingegen stimmen die Werthe mit der Formel $C_9H_{16}O_3$, welche dem Propylacetessigsäure-Äthylester oder Methylpropylacetessigsäure-Methylester zukommt, in befriedigender Weise überein.

Auch der Siedepunkt der Verbindung ist von dem des ursprünglichen Propylacetessigesters nicht wesentlich verschieden.

Zur Entscheidung der Frage, welche der beiden metameren Verbindungen vorläge, wurde das Product mit concentrirter

alkoholischer Kalilauge zerlegt. Das Verseifungsproduct wurde in Wasser gelöst, durch Ausschütteln mit Äther vom unzersetzt gebliebenen Ester und einer Menge nebenher entstandenen Ketons befreit und mit Schwefelsäure neutralisirt. Hierauf wurde die gebildete dialkylirte Essigsäure durch fractionirte Destillation mit stets ungenügenden Mengen Schwefelsäure von der nebenbei entstandenen Essigsäure getrennt. Es enthielten die zuletzt übergegangenen Fractionen reine Essigsäure, die mittleren stellten ein Gemisch von Essigsäure und einer Säure von höherem Moleculargewicht dar, während die ersteren zwei Fractionen aus reiner Methylpropylessigsäure bestanden.

Die Silberbestimmung der beiden ersten Fractionen ergab folgende Resultate:

I. Analyse. 0·2841 *g* Silbersalz hinterliessen 0·1370 *g* Ag.
II. Analyse. 0·1821 *g* Silbersalz hinterliessen 0·0883 *g* Ag.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$
	I.	II.	
Ag	48·22	48·47%	48·43%

während für das propylessigsaure Silber

$C_5H_9O_2Ag$ .... Ag = 51·67%

sich berechnen.

Es unterliegt hiemit keinem Zweifel, dass durch die Verseifung der Verbindung $C_9H_{16}O_3$ Methylpropylessigsäure entstanden ist.

Daraus ergibt sich weiter der Schluss, dass bei der Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung nicht bloss H der Methingruppe durch Methyl ersetzt, sondern auch das Äthyl der Carbäthoxylgruppe verdrängt wurde.

Methylpropylessigsäure aus Malonsäurediäthylester.

Da die auf eben beschriebene Weise entstandene Methylpropylessigsäure für die vorzunehmenden Versuche nicht ausreichte, so wurde diese Säure aus Malonsäurediäthylester dargestellt.

Ich versuchte die Darstellung nach der von Conrad und Bischoff[1] angegebenen Methode, welche auf der Einwirkung von Natriumalkoholat und Jodalkyl auf Malonsäurediäthylester beruht. Die Reaction verläuft in der bekannten Weise. Zur Ausführung der Operation wurde (analog den Angaben von Conrad und Bischoff) in einem Kolben eine Lösung von Natriumäthylat frisch bereitet und durch einen Hahntrichter der Malonsäureester und unmittelbar darauf das Jodpropyl eingetragen (beides genau den molecularen Mengen entsprechend). Binnen kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit durch abgeschiedenes Jodnatrium und kam in lebhaftes Kochen.

Dabei wird, selbst wenn man die Vorsicht anwendet, die Flüssigkeit nur in geringen Partien zutropfen zu lassen, durch das heisse Natriumäthylat der Malonsäureester zum grössten Theile verseift und die Ausbeute an alkylirtem Malonsäureester dadurch wesentlich herabgedrückt. Der Versuch, durch starke äussere Kühlung dem vorzubeugen, misslang insoferne, als in Folge dessen ein erheblicher Theil des Malonsäureesters der Alkylirung entging und die Reaction zwischen dem Natriumäthylat und Jodalkyl sich vollzog.

Nach mehreren negativen Versuchen hat sich schliesslich als am zweckmässigsten erwiesen, den mit Jodalkyl bereits früher vermischten Malonsäureester in mässig grossen Portionen in das Natriumäthylat einzutragen und äussere Kühlung nur anzuwenden, wenn die Reactionswärme sich zum lebhaften Sieden gesteigert hatte.

Auf diese Weise gelang es, sowohl die Verseifung hintanzuhalten, als auch einer zwischen Jodalkyl und Natriumäthylat stattfindenden secundären Reaction vorzubeugen. Die Ausbeute war in diesem Falle eine ziemlich gute.

Im Übrigen wurde das Verfahren von Conrad und Bischoff beibehalten.

Der entstandene Propylmalonsäureester wurde durch Zusatz von Wasser von der Jodnatriumlösung befreit, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Die Hauptmenge ging von 219—222° über und bestand aus einem Propylmalonsäure-

[1] Liebig's Annalen, 204, S. 121.

ester, wie die Analyse des Esters, sowie der nach geschehener Verseifung isolirten Propylmalonsäure zeigte.

Nunmehr wurde die Methylirung in derselben Weise vorgenommen, indem bloss der grösseren Flüchtigkeit des Jodmethyls Rechnung tragend, die Portionen verringert wurden. Obwohl diesmal Natriumäthylat und Jodmethyl im Überschusse zugegeben wurden, gelangte ich nach der ersten Methylirung noch nicht zu reinem Producte, sondern zu einem Gemisch von Propyl- und Methylpropylmalonsäureester, welche durch Fractioniren nicht zu trennen waren, da der Siedepunkt beider Körper in kaum merklicher Weise differirt.

Erst nach wiederholter Methylirung gewann ich den bisher unbekannten Methylpropylmalonsäureester.

Die von 220—223° übergehende Hauptfraction wurde analysirt.

I. Analyse: 0·2936 *g* Substanz gaben 0·6566 *g* CO_2 und 0·2354 *g* H_2O.

II. Analyse: 0·2601 *g* Substanz gaben 0·5808 *g* CO_2 und 0·2114 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$
	I.	II.	
C	60·99	60·89%	61·11%
H	8·91	9·03	9·26

Hierauf wurde der Methylpropylmalonsäureester mit alkoholischer Kalilauge verseift und aus dem mit Salzsäure neutralisirten Gemisch fiel auf Zusatz von Chlorcalcium das Calciumsalz der Methylpropylmalonsäure aus. Bei der Verseifung wurde die bereits von Conrad und Bischoff erwähnte Thatsache bestätigt gefunden, dass die dialkylirten Malonsäureester sich schwieriger und langsamer verseifen als die monoalkylirten.

Das Calciumsalz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt, wobei die bedeutend grössere Löslichkeit des Salzes im kalten als im heissen Wasser sehr zu statten kam.

Ein Versuch im zugeschmolzenen Rohre zeigte, dass einmal in der Hitze ausgeschiedenes Calciumsalz sich bei darauffolgender Abkühlung nicht wieder vollständig löst, selbst wenn die Temperatur bis auf 0° erniedrigt wird.

Die Calciumbestimmung des durch Krystallisation gereinigten Salzes ergab folgende Resultate:

I. Analyse: 0·2815 *g* wasserfreies Salz ergab 0·0803 *g* CaO.
II. Analyse: 0·292 *g* wasserfreies Salz ergab 0·0831 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{10}O_4Ca$
	I.	II.	
CaO...	28·53	28·45%	28·28%

Aus dem methylpropylmalonsauren Calcium wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausschütteln mit Äther die Säure gewonnen.

Die gleichfalls bisher unbekannte Methylpropylmalonsäure blieb nach dem Verdunsten des Äthers als weisse, schön krystallisirte Masse zurück, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol den constanten Schmelzpunkt (106—107°) zeigte. Die Säure ist in Wasser, Äther und Chloroform leicht löslich.

Die reine Methylpropylmalonsäure wurde hierauf in einem kleinen Kölbchen im Ölbade erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entwich.

Bei der hierauf folgenden Destillation ging die gewonnene Methylpropylessigsäure constant zwischen 191—192° über. Der corrigirte Siedepunkt betrug bei 740·92 *mm* Druck (auf 0° reducirt) 194·7° (3·2 Fadencorr.). Die Analysen des Silber- und Calciumsalzes ergaben, dass man es mit reiner Methylpropylessigsäure zu thun hatte.

Methylpropylessigsaures Silber.

Zur Darstellung desselben wurde die im Wasser suspendirte Methylpropylessigsäure mit Silbercarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht. Aus dem erkalteten Filtrate krystallisirte das Silbersalz in glänzenden, voluminösen, federartig gruppirten Flocken.

Ein Theil des Salzes wurde zur Silberbestimmung im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0·2779 *g* des wasserfreien Salzes gaben 0·1340 *g* Glührückstand.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)Ag$
48·25	48·43.

Über die Löslichkeit des methylpropylessigsauren Silbers fand ich folgende Angaben vor:

Saytzew[1] fand, dass 1 Theil Salz sich bei

100° in 111·8 Theilen Wasser löse,
20° in 215·6 " " "

Aus meiner Bestimmung ergaben sich für 100° ziemlich naheliegende Zahlen, für niedrigere Temperaturen etwas grössere Löslichkeitszahlen als Saytzew gefunden hat.

Die Lösungen wurden 2½—3 Stunden geschüttelt, die quantitative Bestimmung des in Lösung gegangenen Silbers geschah in der Weise, dass die abfiltrirte und gewogene Menge gesättigter Lösung in ein Becherglas gespült und hierauf das Silber mit Salzsäure ausgefällt, als Chlorsilber gewogen wurde.

Die Löslichkeitszahlen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die gefundenen und berechneten Zahlen stimmen meist gut überein.

Tabelle I*a*.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des AgCl	Gewicht des $AgC_6H_{11}O_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
1·5	38·718	0·1273	0·1979	0·51375	0·512898
24	74·064	0·2648	0·4116	0·55884	0·55921
39	64·2587	0·2452	0·3813	0·59692	0·59885
59·5	48·178	0·2042	0·3175	0·66338	0·66409
75	49·3087	0·228	0·3545	0·72418	0·72173

[1] Liebig's Ann. 193, 355.

Tabelle I *b*.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des Ag Cl	Gewicht des $AgC_6H_{11}O_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
1	32·555	0·1067	0·1659	0·51166*	0·51166
24	73·8751	0·259 .	0·4027	0·54809	0·55921
40	46·2745	0·178	0·2768	0·60176*	0·60176
59·5	45·494	0·193	0·30013	0·66409*	0·66409
77	30·5618	0·142	0·2208	0·72773	0·72978

Aus den mit * bezeichneten Zahlen habe ich folgende Formel für die Löslichkeit des methylpropylessigsauren Silbers gefunden: $L = 0{\cdot}51166+0{\cdot}00172(t-1)+0{\cdot}00001512(t-1)^2$.

Tabelle II.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Zunahme für je 1°
0	0·509955	—
10	0·52836	0·0018405
20	0·549798	0·0021438
30	0·57425	0·0024452
40	0·60176	0·0027510
50	0·63224	0·0030480
60	0·66577	0·0033530
70	0·702326	0·0036556
80	0·74190	0·0039574

Methylpropylessigsaures Calcium.

Die in Wasser suspendirte Säure wurde mit Calciumcarbonat, welcher durch Glühen von oxalsaurem Calcium dargestellt war, am Rückflusskühler digerirt und das Filtrat im Vacuum über

Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Vom Eindampfen des Filtrates in der Hitze musste wegen der leichten Zersetzlichkeit des Salzes Abstand genommen werden.

Zu Beginn der Krystallisation überzog sich die Lösung mit einem Krystallhäutchen und nachdem dasselbe durchstossen war, krystallisirte das Salz in schönen, rosettenförmig vereinigten Krystallen aus.

Die Calciumbestimmung ergab die Reinheit des Salzes.

Analyse: 0·2745 *g* des bei 100° getrockneten Salzes ergab 0·0570 *g* CaO; in 100 Theilen des Salzes:

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$
20·77%	20·74%.

Von Interesse war die Krystallwasserbestimmung, indem wie Lieben und Zeisel[1] fanden, das Salz je nach der Darstellungsweise verschiedenen Krystallwassergehalt aufweist und so mit H_2O, $3H_2O$, $4H_2O$ und $5H_2O$ auskrystallisirte, während Kelbe und Warth[2] bei einer von den angeführten verschiedenen Darstellung ein Molekül H_2O, Kiliani[3] $8H_2O$ gefunden haben.

Analyse: 0·5601 *g* zwischen Papier getrockneter und ausgepresster Krystalle verloren bei 100° 0·0907 *g* H_2O, woraus sich annähernd die Formel $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$ berechnete.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$
H_2O	16·19%	16·67%.

Über die Löslichkeit des Salzes fand ich folgende Angaben vor:

Kelbe und Warth:[4]

100 Theile Wasser lösen bei	17°	11·81
100 „ „ „ „	50	7·5
100 „ „ „ „	100	7·56 Theile Salz.

[1] Monatshefte für Chemie, 1883, 4. Bd.
[2] Ber. 15, 308.
[3] Ber. 18, 632.
[4] Ber. 15, 308.

Saytzew: [1]

100 Theile Wasser lösen bei 18·5° 23·89 Theile Salz.

Die Ergebnisse meiner Bestimmung weichen bei diesem Salze in ziemlich erheblicher Weise von diesen Angaben ab.

Die quantitative Bestimmung des Calciums geschah in der Weise, dass die abfiltrirte und gewogene Menge gesättigter Lösung in eine gewogene Platinschale gespült, mit Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade abgedampft wurde, die überschüssige Schwefelsäure wurde dann vorsichtig abgeraucht und der Rückstand bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Aus dem gewogenen Calciumsulfat wurde die Menge des gelösten Kalksalzes berechnet.

Die folgenden Tabellen III *a* und III *b* enthalten die nach beiden Methoden gefundenen Löslichkeitszahlen.

Tabelle III *a*.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des $CaSO_4$	Gewicht des $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·5	12·044	0·8625	1·71206	16·569	16·5415
25	11·9724	0·7785	1·5455	14·822	14·86
46	10·3514	0·6411	1·2725	14·016	14·0314
58	8·5817	0·5251	1·0423	13·824	13·8128
65·5	11·4326	0·6939	1·3773	13·697	13·7699
77·5	10·1765	0·624	1·2386	13·857	13·8501

Tabelle III *b*.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des $CaSO_4$	Gewicht des $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
1	10·3434	0·738	1·4649	16·4994*	16·4994
25	10·6644	0·695	1·3797	14·86*	14·86
42·5	9·3264	0·581	1·1532	14·109	14·13
59·5	12·4224	0·7595	1·5076	13·8124	13·7983
64·5	14·0152	0·855	1·6971	13·778	13·7715
73	13·4017	0·8191	1·6257	13·7994*	13·7994

[1] J. pr., 23, 293.

Aus den mit * bezeichneten Zahlen habe ich folgende Löslichkeitsformel berechnet:

$$L = 16 \cdot 4994 - 0 \cdot 08375(t-1) + 0 \cdot 0006424(t-1)^2.$$

Tabelle IV.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Zunahme für je 1°
0	16·5825	—
10	15·7976	—0·07846
20	15·1400	—0·06576
30	14·6109	—0·05291
40	14·2122	—0·03986
50	13·9380	—0·02742
60	13·7943	—0·01437
70	13·7791	—0·00152
80	13·8923	+0·011325

Trimethylessigsaures Silber.

Den Ausgangspunkt zur Darstellung dieses Salzes bildete eine mir vom Laboratorium zur Verfügung gestellte unreine Trimethylessigsäure. Zur Reinigung wurde die Säure mit Natronlauge in das leicht lösliche Natriumsalz verwandelt und durch fractionirte Destillation mit stets ungenügenden Mengen Schwefelsäure die Säure von den niedrigen homologen Fettsäuren, von welchen besonders Ameisensäure in grösserer Menge vorhanden war, getrennt. Die so erhaltenen Fractionen wurden so oft in angegebener Weise behandelt, bis die Anfangs- und Endfraction der partiell freigemachten und abdestillirten Säure in Silbersalz verwandelt, den für Trimethylessigsäure berechneten Silbergehalt ergaben.

I. Analyse: 0·132 *g* wasserfreies Salz gaben 0·0680 *g* Ag.
II. Analyse: 0·1831 *g* wasserfreies Salz gaben 0·0942 *g* Ag.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_5H_9O_2)Ag$
Ag....	51·512	51·44%	51·67%.

Die reinen Fractionen wurden zur Darstellung von Silbersalz nach der oben beschriebenen Methode verwendet. Über die Löslichkeit des Salzes lagen keine Angaben vor. Einmal trockenes Salz benetzt sich nur schwer wieder mit Wasser.

Das trimethylessigsaure Silber bildet sehr leicht übersättigte Lösungen, welch letzterer Umstand bei der Bestimmung insofern erschwerend war, als es bei der Abkühlungsmethode einer viel grösseren Dauer des Schüttelns bedurfte, um die übersättigte Lösung in eine gesättigte überzuführen.

Aus diesem Grunde wurde das Salz insbesondere bei der Abkühlungsmethode 4—5 Stunden lang geschüttelt, während bei den früher beschriebenen Salzen in der Regel die halbe Zeitdauer schon ausreichend war.

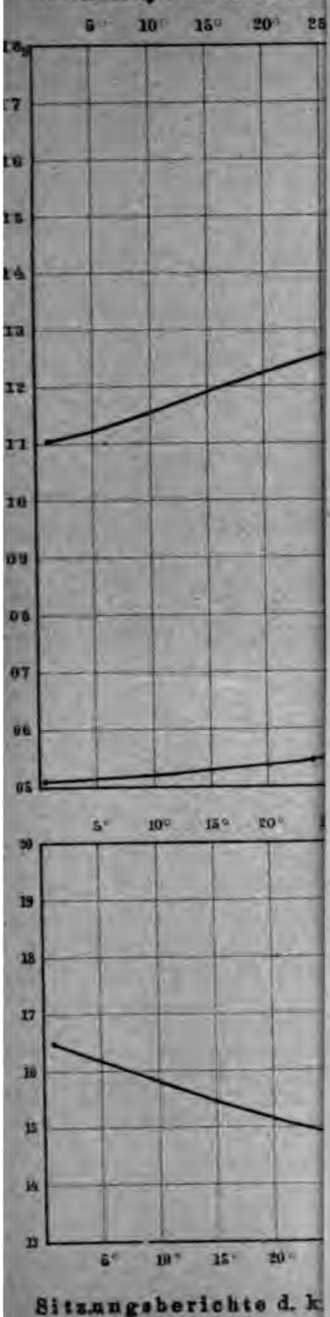
Die quantitative Bestimmung geschah vollkommen analog der oben beschriebenen.

In den folgenden Tabellen V *a* und V *b* sind die gefundenen und berechneten Löslichkeitszahlen zusammengestellt.

Tabelle V *a*.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des AgCl	Gewicht des $Ag\ C_5\ H_9\ O_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
1	42·4628	0·3168	0·46172	1·0993	1·1038
27	43·7671	0·3753	0·5469	1·2655	1·2682
42	40·6563	0·3821	0·5569	1·3888	1·3922
53·5	29·048	0·294	0·4285	1·4973	1·506
65	32·0178	0·3508	0·5112	1·6225	1·6253
77	30·742	0·364	0·5305	1·7559	1·7619



Löslichkeit berechnet
1·1038
1·2682
1·3703
1·5212
1·6334
1·7853

ende Formel
s gefunden:

beifolgenden
ıchten Salze

3*

Ag. -

Die rei
salz nach d
Löslichkeit d
Salz benetzt

Das tri
Lösungen, w
erschwerend
grösseren D
Lösung in ei

Aus die
Abkühlungsr
den früher b
dauer schon

Die qua
der oben bes

In den f
und berechne

Tempe-ratur	Ge d Lö
1	42·
27	43·
42	40·
53·5	29·
65	32·
77	30·

Tabelle V *b*.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des AgCl	Gewicht des $Ag\ C_5\ H_9\ O_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
1	44·901	0·3363	0·49014	1·1038*	1·1038
27	46·9053	0·403	0·5874	1·2682*	1·2682
39·5	45·168	0·418	0·6092	1·3672	1·3703
55·5	25·8087	0·2644	0·3853	1·5155	1·5212
66	23·340	0·2565	0·3738	1·6276	1·6334
79	25·4452	0·3062	0·4463	1·7853*	1·7853

Aus den mit * bezeichneten Zahlen habe ich folgende Formel für die Löslichkeit des trimethylessigsauren Silbers gefunden: $L = 1 \cdot 1038 + 0 \cdot 005131 (t-1) + 0 \cdot 00004642 (t-1)^2$.

Tabelle VI.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Zunahme für je 1°
0	1·0986	—
10	1·1537	0·00551
20	1·2180	0·00643
30	1·2916	0·00736
40	1·3745	0·00829
50	1·4666	0·00921
60	1·5681	0·01015
70	1·6788	0·01107
80	1·7988	0·01200

Der besseren Übersicht halber sind auf der beifolgenden Tafel die Löslichkeitscurven der von mir untersuchten Salze entworfen.

XXIII. SITZUNG VOM 12. NOVEMBER 1891.

Der Secretär legt eine von Dr. Gustav Jäger in Wien eingesendete Abhandlung vor, betitelt: „Zur Theorie der Dissociation der Gase".

Ferner legt der Secretär zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Dr. Stefan Dolinar, Ober-Ingenieur der Südbahn in Graz, dessen Inhalt angeblich eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Anton Haas gefundene Neuerung auf dem Gebiete der Eisenhüttenkunde betrifft.

2. Von Dr. Th. v. Drogoslav-Truszkowski in Cairo, dessen Inhalt vorläufig nicht angegeben ist.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz: „Über Dissociation in verdünnten Tartrat-Lösungen", von S. Sonnenthal.

Herr Custos Franz Heger, Leiter der anthropologisch-ethnographischen Abtheilung am k. k. naturhistorischen Hofmuseum in Wien, berichtet über die Resultate seiner dritten, zum Zwecke archäologischer und ethnographischer Forschungen mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften unternommenen Reise nach dem Kaukasus.

XXIV. SITZUNG VOM 19. NOVEMBER 1891.

Herr G. Czeczetka in Haselünne (Hannover) übersendet eine Mittheilung über die Darstellung reinen Tuberkulin's.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit des Herrn Stefan v. Niementowski, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg: „Über die α-Methyl-o-phtalsäure".

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Grigori Stourdza, Les Lois Fondamentales de l'Univers. Paris, 1891; 4°.

Über Dissociation in verdünnten Tartratlösungen

von

S. Sonnenthal.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. R. Přibram an der k. k. Universität in Czernowitz.

Über die polarimetrischen Eigenschaften activer Salzlösungen liegen bisher nicht viele Beobachtungen vor. In den wenigen Arbeiten jedoch, die hierüber gemacht wurden, concentrirt sich das Hauptinteresse der betreffenden Beobachter auf die Frage, ob und welche Gesetzmässigkeiten zwischen dem molecularen Drehungsvermögen einer Säure und dem ihrer Salze bestehen.

Krecke[1] modificirte und erweiterte zunächst den E. Mulder'schen[2] Satz: „dass die drehenden Substanzen bestimmte active Radicale enthalten, welche in andere active Atomcomplexe übergehen können, deren Rotationsvermögen um ein Vielfaches in geraden Zahlen von denjenigen der ursprünglichen Radicale verschieden ist", auf folgende zwei Gesetze:

1. „Wenn ein optisch activer Körper mit einem optisch inactiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt wird, so bleibt das moleculare Drehungsvermögen entweder unverändert oder es wird derartig modificirt, dass das moleculare Drehungsvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist.

2. Isomere Körper besitzen moleculare Drehungsvermögen, die Multipla einer und derselben Zahl sind."

---

[1] Archives Néerlandaises, VI, 1871. Auszug: Journ. f. prakt. Chem. v. Kolbe, Bd. 5, S. 6.

[2] Zeitschrift f. Chemie, 1868, S. 58.

Landolt[1] unternahm hierauf eine experimentelle Prüfung des Mulder-Krecke'schen Gesetzes an der Weinsäure und ihren Salzen. Er führte seine Untersuchungen in der Weise aus, dass er als allgemeine Vergleichslösung diejenige von 7·69 *g* Weinsäure in 100 cm^3 Lösung annahm, hiefür aus der von ihm für die Weinsäure abgeleiteten Formel:

$$[\rho]_D = 15\cdot06 - 0\cdot131\,C$$

das specifische Drehungsvermögen:

$$[\rho]_D = 14\cdot05$$

und daraus die moleculare Rotation:

$$[M]_D = \frac{150}{100}\cdot[\rho]_D = 21\cdot08$$

ableitete und nun das moleculare Drehungsvermögen äquivalenter Lösungen der Tartrate der Alkalimetalle (1 Mol. der Verbindung auf 100 Mol. Wasser) mit der oben beschriebenen Lösung verglich.

Landolt kommt dabei zu dem Schlusse, dass die moleculare Drehung der Tartrate mit 1 Atom einwerthigen Metalls das doppelte und diejenige der 2 Atome Metall enthaltenden das dreifache des molecularen Drehungsvermögens der freien Weinsäure beträgt. Damit war das Gesetz der multiplen Drehungen bei der Weinsäure bewiesen.

Oudemans[2] äusserte hierauf Bedenken bezüglich der von Landolt gefundenen Gesetzmässigkeiten, denen Landolt[3] entgegentritt.

Längere Zeit beschäftigte sich dann Niemand mit dieser Frage, bis im Jahre 1885 Oudemans[4] eine Arbeit über das moleculare Drehungsvermögen der Chinasäure und ihrer Salze, ferner der Podocarpinsäure und ihrer Salze, publicirte. Mir war die Originalarbeit leider nicht zugänglich, aber aus dem in den

---

[1] Ber. chem. Ges., 1873, 6, S. 1073.

[2] Ber. chem. Ges., 1873, 6, S. 1166.

[3] Ber. chem. Ges., 1873, 6, S. 1282.

[4] Versl. en Mededeel. d. kon. Ak. van Wetensch. Amsterdam, (3), 3, S. 408—425.

Beiblättern[1] erschienenen Auszug ist es doch möglich, das Wesentlichste der gewonnenen Resultate kennen zu lernen. Oudemans spricht den Satz aus: „dass das moleculare Drehungsvermögen der Salze in etwas verdünnterer Lösung von der Beschaffenheit des nicht activen Theiles unabhängig ist".

Ähnliche Ergebnisse geben die Messungen von Hoppe-Seyler an den cholalsauren Salzen, von Landolt an den Tartraten und Camphoraten, von Schneider[2] an den Salzen der Äpfelsäure und endlich von W. Hartmann[3] an den camphersauren Salzen.

Hiebei wurde immer aus den für die einzelnen Salze bestimmten Curven die Werthe für die „maximale Verdünnung" bestimmt, selbstverständlich unter der Voraussetzung, dass die bei höherer Concentration experimentell bestimmten Curven auch bei grosser Verdünnung denselben regelmässigen Verlauf zeigen. Ob sich dies auch thatsächlich so verhält, wurde in keinem Falle untersucht.

Auf Anregung des Herrn Prof. Přibram untersuchte ich nun einige neutrale und saure Tartrate bezüglich des Concentrationseinflusses in sehr verdünnten Lösungen, und zwar mit Hilfe eines äusserst präcisen Instrumentes, das mir erlaubte, bis zu Verdünnungen unter 0·2% zu gehen, ohne dass die Fehlergrenzen des Apparates oder der Beobachtungen einen Einfluss auf die Resultate geübt hätten. Bevor ich letztere bekanntgebe, sei es mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Přibram, für seine thatkräftige Unterstützung bei vorliegender Arbeit, sowie für die überaus grosse Freundlichkeit, mit der er mir den werthvollen Polarisationsapparat zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Die freie Weinsäure selbst gibt auch noch bei einer Verdünnung von 0·2% eine stetig zunehmende Vergrösserung der

---

[1] Beibl., 9, S. 635.
[2] L. A., 1881, 207, S. 286.
[3] Ber. chem. Ges., 1888, 21, S. 221.

specifischen Rotation, wie dies Pfibram[1] schon bei Verdünnungen bis circa 0·34 gezeigt hatte; nur bekam ich etwas kleinere Zahlen, die so ziemlich genau mit der von Arndtsen[2] angegebenen Formel zur Berechnung der specifischen Drehung von Weinsäurelösungen übereinstimmen. Die Formel lautet, wenn man mit q die Wassermenge in 100 Theilen Lösung bezeichnet:

$$[\alpha]_D = 1\cdot950 + 0\cdot1303\,q.$$

Darnach würde eine 0·2%ige Weinsäurelösung das specifische Drehungsvermögen besitzen:

$$[\alpha]_D = 1\cdot950 + 0\cdot1303 \times 99\cdot8 = 14\cdot954.$$

Das Mittel aus circa 110 Beobachtungen einer 0·2001%igen und 0·199998%igen Lösung von Weinsäure in Wasser ergab bei einem specifischen Gewichte von 1·00142 und bei einer Temperatur von +20° C. den mittleren Ablenkungswinkel: $\alpha = 0\cdot08983$ in einem Rohre von 3 *dm.* Hieraus das specifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = \frac{100\,.\,\alpha}{l\,.\,d\,.\,p} = 14\cdot9509$$

welche Zahl nur um ein sehr Geringes von der aus der Arndts'schen Formel abgeleiteten abweicht.

Die Untersuchung der Tartrate ergab zunächst die Thatsache, dass ihre specifischen Drehungen mit abnehmender Concentration ebenfalls abnehmen. Bei der Untersuchung von Lösungen von solcher Verdünnung, wie sie mit den früher benützten Apparaten nicht untersucht werden konnten, ergibt sich, dass die bis zu einer gewissen Concentration fallenden Curven bei weiterer Verdünnung langsam und regelmässig zu steigen beginnen.

Es muss also in diesen sehr verdünnten Lösungen irgend eine Zustandsänderung des gelösten Körpers vorgegangen sein, und diese Zustandsänderung wird man sich am besten als eine Dissociation der Salzmolekeln vorstellen können.

---

[1] Ber. chem. Ges., 1887, 20, S. 1846.

[2] Ann. chim. et phys., LIV, p. 403. Pogg. Ann., 105, S. 312.

Hiefür spricht auch, dass nach meinen Beobachtungen diese polarimetrisch nachgewiesene Zustandsänderung eine Function der Zeit ist. Untersucht man nämlich eine derartig verdünnte Lösung frisch bereitet, so zeigt sich wohl schon eine Zunahme des specifischen Drehungsvermögens gegenüber der weniger verdünnten Lösung; aber je länger man die Lösung stehen lässt, d. h. je länger man dem Salze Zeit lässt zu dissociiren, umso grösser wird dieser Unterschied, bis schliesslich ein Moment eintritt, wo die Werthe innerhalb grösserer Zeitintervalle die gleichen bleiben, d. h. die Dissociation eine vollständige geworden ist.

Ferner hängt der Moment und die Grösse dieser Zustandsänderung ab von der Natur der die Salze bildenden Metalle, sowie von der grösseren oder geringeren Löslichkeit der betreffenden Salze in Wasser; dies sind alles Momente, die für die Annahme einer Dissociationserscheinung sprechen.

Die im Vorhergehenden gemachten Bemerkungen deuten die Gesichtspunkte an, von welchen ich bei der Anstellung meiner Beobachtungen ausgegangen bin. Ehe ich auf eine weitere Erörterung der sich ergebenden theoretischen Beziehungen eingehe, will ich eine kurze Beschreibung des Apparates und die Resultate der mit demselben vorgenommenen Beobachtungen voranschicken.

Der Apparat.

Derselbe ist ein von Schmidt und Haensch in Berlin angefertigter Halbschattenapparat mit Lippich'schem Polarisator. Mittelst einer Schlittenvorrichtung kann man rasch hintereinander Beobachtungen des leeren und des gefüllten Rohres (dieses bis zu 5 *dm* Länge) vornehmen. Der silberne Theilkreis ist in ganze und 0·2 Grade eingetheilt und eine mit Mikrometer bewegliche Trommeltheilung gestattet noch sichere Ablesungen auf 0·001 Grade. Als Lichtquelle diente ein Münke'scher Brenner, auf dem sich zwei mit Platindrahtnetzen umwickelte Platinstäbchen befanden. Das erforderliche NaCl wurde vorher erst vollständig geschmolzen, zu Staub zerrieben und die erwähnten Platinnetze zu starker Rothglut erhitzt, in das in einem Platinschiffchen befindliche Kochsalz eingewälzt, wodurch ein recht

helles Natriumlicht erreicht wurde. Der Brenner selbst war in einen mit einer Abzugsvorrichtung versehenen Blechkasten eingeschlossen, von dem aus — um Wärmestrahlung zu vermeiden — eine aus isolirender Substanz hergestellte Röhre zum Polarisator führte. Die Beleuchtung der Scheibe wurde durch zwei, rechts und links befindliche Gaslampen besorgt, die mit hohen, schwarzen Cylindern umgeben waren, aus denen aussen lackirte krumme Glasstäbe, die an ihrem äusseren Ende durch Schieber verschliessbar waren, das Licht nach Belieben auf die Scala lenkten. Auf diese Weise waren alle störenden Lichteindrücke bei der Beobachtung im verfinsterten Raume thunlichst vermieden. Die Beobachtungsröhren waren mit Tubus für Thermometer und Mänteln versehen, durch die temperirtes Wasser geleitet wurde, so dass sämmtliche Beobachtungen bei der gleichen Temperatur — +20° C. — vorgenommen werden konnten. Die Verschlussplatten wurden durch federnde Hülsen festgehalten und so leichter als bei den sonst üblichen Verschraubungen ein Druck auf das Glas vermieden.

Als giltige Zahlenwerthe wurde das Mittel aus circa 20 bis 40, bei sehr verdünnten Lösungen aus noch mehr Beobachtungen angenommen.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit des Apparates, sowie der möglichen Fehlergrenzen mögen die folgenden Tabellen beitragen, von denen Tabelle I, Nullpunktsbestimmungen, für den rechten und linken Halbkreis, Tabelle II, Winkelbestimmungen einer bekannten Lösung, bei je nach einer Bestimmung erfolgten Drehung der Scheibe um 180°, zeigen.

Tabelle Nr. I.

Nullpunktsbestimmungen.

Halbkreis rechts	Differenz	Halbkreis links	Differenz
183·128		2·960	
	—0·004		—0·002
183·124		2·958	
	—0·010		—0·006
183·114		2·952	
	+0·010		+0·014
183·124		2·966	
	0·000		—0·006
183·124		2·960	
	+0·008		+0·010
183·132		2·970	
	+0·004		+0·006
183·136		2·976	
	—0·020		—0·023
183·116		2·953	
Summe: 1464·998		23·695	

Aus der Summe 1464·998 berechnet sich als Mittel für die Ablesung rechts:

183·12475.

Aus der Summe 23·695 berechnet sich als Mittel für die Ablesung links:

2·961875.

Berücksichtigt man nun die Differenzen der thatsächlichen Ablesungen von dem gefundenen Mittelwerthe, so ergibt sich als Fehler:

rechts: +0·011 links: +0·012.

Tabelle Nr. II.

Beobachtungsreihe für eine circa 0·5%ige Lösung von normalem weinsaurem Lithium.

Leeres Rohr				Volles Rohr	
rechts	Differenz	links	Differenz	links	rechts
183·078	0·532	2·910	0·534	2·376	182·546
3·091	0·552	182·927	0·554	182·373	2·539
183·076	0·538	2·909	0·531	2·378	182·543
3·098	0·556	182·930	0·556	182·374	2·542
183·086	0·532	2·916	0·533	2·383	182·554
3·074	0·540	182·906	0·539	182·367	2·534
183·071	0·539	2·900	0·537	2·363	182·532
3·064	0·555	182·897	0·554	182·343	2·509

Hieraus ergibt sich als mittlere Ablenkung für

rechts: 0·5424 links: 0·5423

Hieraus das gesammte Mittel:

$$\alpha = 0 \cdot 54235.$$

Berechnet man aus vorstehenden Zahlen nach den von Kohlrausch angegebenen Formeln die verschiedenen Fehler, so er-

hält man, wenn man mit n die Anzahl der Beobachtungen, mit $d_1, d_2, d_3, \ldots d_n$ die Abweichungen vom arithmetischen Mittel und mit S die Summe der Fehlerquadrate, d. i. $S = d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \ldots + d_n^2$ bezeichnet.

1. Der mittlere Fehler einer Bestimmung:

$$\pm\sqrt{\frac{S}{n-1}} = \pm 0 \cdot 01014.$$

2. Der mittlere Fehler des Resultates:

$$\pm\sqrt{\frac{S}{n(n-1}} = \pm 0 \cdot 00253.$$

3. Der wahrscheinliche Fehler einer Bestimmung:

$$\pm 0 \cdot 674 \sqrt{\frac{S}{n-1}} = \pm 0 \cdot 00683.$$

4. Der wahrscheinliche Fehler des Resultates:

$$\pm 0 \cdot 674 \sqrt{\frac{S}{n(n-1)}} = \pm 0 \cdot 00171.$$

Die Lösungen wurden alle durch genaueste Wägung festgestellt, in mit eingeschliffenen Glasstopfen versehenen Kölbchen bereitet und nach der von Landolt[1] angegebenen Formel:

$$P = p + p . 0 \cdot 0012 \left(\frac{1}{d} - 0 \cdot 12\right)$$

auf den luftleeren Raum bezogen.

Das specifische Gewicht der Lösungen wurde mittelst eines circa 20 cm^3 fassenden Sprengel'schen Pyknometers bestimmt und mit Hilfe der Formel[2]:

$$d_4^{20} = \left(\frac{F}{W} . 0 \cdot 99707\right) + 0 \cdot 00119,$$

worin F das Gewicht der Flüssigkeit, W dasjenige des Wassers bedeutet, ebenfalls auf den luftleeren Raum bezogen.

[1] Landolt: „Das opt. Drehungsverm. organ. Substanzen". 1879, S. 130.

[2] F. Kohlrausch: „Leitfaden der prakt. Phys." 3. Aufl., S. 40.

Zu den Untersuchungen dienten folgende Salze:

1. Normales weinsaures Kalium.
2. Normales weinsaures Natrium.
3. Normales weinsaures Ammonium.
4. Normales weinsaures Lithium.
5. Saures weinsaures Kalium.
6. Saures weinsaures Natrium.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt.

In den Tabellen bedeutet:

1. p den Procentgehalt der Lösung an activer Substanz.
2. l die Länge des Beobachtungsrohres.
3. T die Zeit zwischen Darstellung der Lösung und Beobachtung.
4. α den beobachteten mittleren Ablenkungswinkel.
5. d das specifische Gewicht der Lösung.
6. $[\alpha]_D$ das aus der Formel

$$[\alpha]_D = \frac{100.\alpha}{l.d.p}$$

berechnete specifische Drehungsvermögen für das gelbe Natriumlicht.

I. Normales weinsaures Kalium $C_4H_4O_6K_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

Das von Trommsdorff bezogene Präparat wurde nach einmaligem Umkrystallisiren in grossen, hellen Krystallen erhalten, die bei circa 110° das Krystallwasser verloren. Behufs Prüfung auf seine Reinheit wurde eine gewogene Menge im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und das zersetzte Product in einer Thonmuffel durch obenstreichende Feuerluft bis zur gewichtsconstanten Trockene eingedampft.

I. 0·3026 g gaben 0·224 g schwefelsaures Kalium.
II. 0·2573 g gaben 0·1902 g schwefelsaures Kalium.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_4O_6K_2 + \frac{1}{2}H_2O$
	I.	II.	
Kalium...	33·18	33·14	33·19

Tabelle Nr. III.

Normales weinsaures Kalium.

p	l	T	α	d	$[\alpha]_D = \frac{100.\alpha}{l.d.p}$
2·0644	2 *dm*	frisch ber.	1·0706	1·0161	25·518
"	"	48 St.	1·0707	"	"
0·5196	3 *dm*	frisch ber.	0·3826	1·0062	24·397
0·4087	"	"	0·2929	1·0052	23·767
0·3013	"	"	0·2277	1·0048	25·065
"	"	60 St.	0·2319	"	25·527
"	"	80 St.	0·2325	"	"
0·2077	"	frisch ber.	0·1641	1·0039	26·227
"	"	65 St.	0·1747	"	27·928
"	"	80 St.	0·1795	"	28·697
"	"	92 St.	0·1797	"	"

Bei Betrachtung der Werthe in der Tabelle III zeigt sich, dass die Dissociation für das normale weinsaure Kali zwischen 0·4% und 0·3% beginnt, und zwar scheint die Grenze näher bei der stärkeren Concentration zu liegen, da die Dissociation bei 0·3% schon bei frisch bereiteter Lösung eine ziemlich starke ist. Die Zeit scheint bei diesem sehr wasserlöslichen Salze keine bedeutende Rolle zu spielen. Berechnet man den Zuwachs, den die specifische Drehung zwischen den Lösungen von 0·4% und 0·3% erfährt, so ergibt sich, dass derselbe circa 6·9% der specifischen Drehung der Lösung von 0·3% beträgt.

2. Normales weinsaures Natrium $C_4H_4O_6Na_2+2H_2O$.

Das von Trommsdorff bezogene Präparat wurde nach wiederholtem Umkrystallisiren in büschelförmigen Nadeln erhalten. Dieselben gaben bei circa 140° alles Krystallwasser ab und wurden, wie das vorhergehende Salz, quantitativ untersucht. Die wasserfreie Substanz ergab bei der Analyse:

I. 0·4453 *g* gaben 0·3255 *g* schwefelsaures Natrium.

II. 0·3175 *g* gaben 0·2322 *g* schwefelsaures Natrium.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_4O_6Na_2+2H_2O$
Natrium ...	23·68	23·69	23·71

Tabelle Nr. IV.

Normales weinsaures Natrium.

p	l	T	α	d	$[\alpha]_D = \frac{100.\alpha}{l.d.p}$
0·2244	2 *dm*	frisch ber.	1·4184	1·0169	31·354
"	"	24 St.	1·4175	"	"
1·0474	"	frisch ber.	0·658	1·0101	31·097
"	"	24 St.	0·6578	"	"
"	"	48 St.	0·6589	"	"
0·5233	"	frisch ber.	0·3266	1·0069	30·993
0·399	"	"	0·2446	1·0057	30·474
0·2983	3 *dm*	"	0·2702	1·0049	30·047
"	"	48 St.	0·2848	"	31·668
"	"	60 St.	0·2839	"	"
0·2587	"	60 St.	0·2572	1·0040	33·012
"	"	80 St.	0·2584	"	"

Beim normalen weinsauren Natrium (Tabelle IV) tritt ebenfalls zwischen 0·4% und 0·3% der Lösung Dissociation ein; doch liegt hier die Grenze näher zu der geringeren Concentration, nachdem die 0·3%ige Lösung, frisch bereitet, noch eine Decrescenz der Drehungscurve zeigt und erst nach längerem Stehen einen Zuwachs der specifischen Rotation, gemäss einem allmäligen Beginne der Dissociation, erkennen lässt. Letzterer beträgt ungefähr 3·7% der specifischen Drehung der 0·3%igen Lösung.

3. Normales weinsaures Ammonium $C_4H_4O_6(NH_4)_2$.

Das von Trommsdorff bezogene Präparat bildete grosse wasserhelle Krystalle, die an der Luft Ammoniak abgaben, das schon am Geruche zu erkennen war. Zur Prüfung auf den Pro-

centgehalt an Ammoniak wurde die lufttrockene gewogene Substanz in einem Kolben mit überschüssiger ammoniakfreier Kalilauge 3 Stunden lang gekocht und das entwickelte Gas in 20 cm^3 einer titrirten Schwefelsäure aufgefangen, dann mit einer festgestellten Ammoniaklösung (1 cm^3 der H_2SO_4-Lösung = 2·1782 cm^3 der NH_3-Lösung; in 1 cm^3 der letzteren 0·00628 g NH_3) zu Ende titrirt.

I. 0·3282 g in 20 cm^3 H_2SO_4 aufgefangen, wurden mit 34·2 cm^3 NH_3 zu Ende titrirt, enthielten demnach 0·058824 g NH_3.

II. 0·5206 g in 20 cm^3 H_2SO_4 aufgefangen, wurden mit 29 cm^3 NH_3 zu Ende titrirt, enthielten demnach 0·091656 g NH_3.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_4O_6(NH_4)_2$
	I.	II.	
Ammoniak....	17·92	17·6	18·48

Tabelle Nr. V.

Normales weinsaures Ammonium.

p	l	T	α	d	$[\alpha]_D = \frac{100.\alpha}{l.d.p}$
1·2355	3 dm	frisch ber.	1·2548	1·0052	33·677
"	"	24 St.	1·2556	"	"
0·4993	"	24 St.	0·4564	1·0026	30·387
0·3998	"	48 St.	0·3703	1·0025	30·796
0·3003	"	frisch ber.	0·2628	1·0018	29·109
"	"	24 St.	0·2882	"	31·925
0·2453	"	24 St.	0·244	1·0017	33·0995
"	"	48 St.	0·2638	"	35·786
"	"	80 St.	0·2589	"	"

Tabelle V gibt die Werthe für die verschiedenen Lösungen des normalen weinsauren Ammoniums. Auch hier liegt die Dissociationsgrenze wieder zwischen den Lösungen von 0·4% und 0·3%, und zwar näher zu letzterer, da sie frisch bereitet noch

ein Fallen der Curve und erst nach 24stündigem Stehen ein Steigen derselben zeigt. Die Differenz zwischen dem specifischen Drehungsvermögen der 0·4%igen und 0·3%igen Lösung beträgt bei diesem Salze circa 3·5% der letzteren.

4. Normales weinsaures Lithium $C_4H_4O_6Li_2$.

Das Salz wurde durch Eintragen äquimolecularer Mengen von reinem Lithiumcarbonat in gelöste Weinsäure und Ausscheidenlassen im Vacuum gewonnen. Kaum krystallinisches, nicht hygroskopisches, in Wasser sehr leicht lösliches weisses Pulver. Auch hier wurde das Lithium als Sulfat bestimmt.

I. 0·2566 *g* gaben 0·1756 *g* schwefelsaures Lithium.

II. 0·4017 *g* gaben 0·2721 *g* schwefelsaures Lithium.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_4O_6Li_2$
	I.	II.	
Lithium...	8·70	8·62	8·64

Tabelle Nr. VI.

Normales weinsaures Lithium.

p	l	T	α	d	$[\alpha]_D = \frac{100.\alpha}{l.d.p}$
0·6888	3 *dm*	frisch ber.	0·779	1·0045	37·531
„	„	24 St.	0·7787	„	„
0·499	„	frisch ber.	0·542	1·0037	36·074
„	„	24 St.	0·5436	„	„
0·4003	„	frisch ber.	0·4311	1·0031	35·811
0·3000	„	„	0·3171	1·0025	35·148
„	„	48 St.	0·333	„	36·945
„	„	80 St.	0·3335	„	„
0·216	„	frisch ber.	0·2439	1·0019	37·570
„	„	40 St.	0·2469	„	38·039
„	„	80 St.	0·2480	„	„

Auch beim normalen weinsauren Lithium (Tabelle VI) tritt die Dissociation zwischen 0·4% und 0·3%, näher zu letzterem gelegen auf; und zwar beträgt die Differenz der specifischen Drehungen circa 3% der specifischen Drehung der 0·3%igen Lösung. Wie bei den vorigen leicht wasserlöslichen Salzen erfolgt die Dissociation entweder gleich oder nach kurzem Stehen vollständig.

5. Saures weinsaures Kalium $C_4H_5O_6K$.

Das von Trommsdorff als weisses Pulver bezogene Präparat wurde wie das neutrale Salz quantitativ auf Kalium geprüft.

I. 0·3447 *g* gaben 0·1589 *g* schwefelsaures Kalium.
II. 0·4837 *g* gaben 0·2222 *g* schwefelsaures Kalium.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_5O_6K$
	I.	II.	
Kalium...	20·66	20·59	20·74

Tabelle Nr. VII.

Saures weinsaures Kalium.

p	l	T	α	d	$[\alpha]_D = \frac{100.\alpha}{l.d.p}$
0·4116	3 *dm*	frisch ber.	0·2743 }	1·0044	22·119 }
„	„	48 St.	0·2739 }	„	„ }
0·3001	„	frisch ber.	0·1825	1·0041	20·192
0·2407	„	„	0·1598	1·0011	22·241
„	„	48 St.	0·1618	„	22·379
„	„	80 St.	0·1664	„	23·025
„	„	120 St.	—	—	—

Die Untersuchungen des sauren Kalisalzes der Weinsäure (Tabelle VII) konnten erst — in Folge der Schwerlöslichkeit in Wasser — bei circa 0·5% vorgenommen werden. Die Dissociationsgrenze liegt erst unterhalb 0·3%, obwohl angenommen

werden muss, dass sie nicht weit unter dieser Verdünnung liegt, da bei einer 0·24%igen Lösung schon im frischen Zustande eine Vergrösserung der Drehung constatirt wurde. In Folge der äusserst geringen Löslichkeit des Salzes in Wasser geht die vollständige Dissociation, wie man sieht, sehr langsam vor sich; nach 80stündigem Stehenlassen zeigte die 0·24%ige Lösung noch eine Vergrösserung des Winkels α, und es ist anzunehmen, dass auch hier die Dissociation nicht völlig erreicht war; nach weiteren 40 Stunden war leider die Lösung in Folge von Schimmelbildung für die polarimetrische Beobachtung unbrauchbar geworden.

6. Saures weinsaures Natrium $C_4H_5O_6Na+H_2O$.

Das von Trommsdorff bezogene Präparat stellte weisse, in Wasser nicht allzuschwer lösliche Krystallnadeln dar, die bei circa 110° alles Krystallwasser verloren. Die wasserfreie Substanz ergab bei der Analyse:

I. 0·5024 *g* gaben 0·2059 *g* schwefelsaures Natrium.
II. 0·3906 *g* gaben 0·1603 *g* schwefelsaures Natrium.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_5O_6Na$
Natrium...	13·27	13·29	13·37

Tabelle Nr. VIII.

Saures weinsaures Natrium.

p	l	T	α	d	$[\alpha]_D = \frac{100.\alpha}{l.d.p}$
1·3312	2 *dm*	frisch ber.	0·6548 }	1·0107	24·333 }
„	„	48 St.	0·6551 }	„	„ }
0·4943	„	48 St.	0·2255	1·0057	22·680
0·3999	3 *dm*	48 St.	0·2691	1·0052	22·307
0·2993	„	48 St.	0·1856	1·0045	20·584
0·1997	„	frisch ber.	0·1219	1·0040	20·267
„	„	24 St.	0·1504	„	24·997
„	„	73 St.	0·1526 }	„	25·366 }
„	„	90 St.	0·1527 }	„	„ }

Das saure weinsaure Natrium (Tabelle VIII) zeigt die Dissociationserscheinung erst bei einer circa 0·2%igen Lösung. Da es jedoch leichter in Wasser löslich ist als das entsprechende Kalisalz, so braucht es zur vollständigen Dissociation keinen so langen Zeitraum wie dieses.

Übersicht über die Resultate.

Vergleicht man sämmtliche vorstehenden Untersuchungen untereinander, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

1. Die wässerigen Lösungen, sowohl der neutralen, als auch die der sauren Salze der Weinsäure, zeigen bei einer gewissen Verdünnung eine Zustandsänderung.

2. Der Eintritt dieser Zustandsänderung erfolgt bei den neutralen Tartraten zwischen 0·4% und 0·3%, bei den sauren erst zwischen 0·3% und 0·2%.

3. Der Eintritt und die Grösse dieser Zustandsänderung im Verhältniss zum normalen Zustand ist abhängig von der Natur des das Salz bildenden Metalles oder Radicales; und zwar: je grösser das Atomgewicht des Metalles oder das Moleculargewicht des Radicales ist, bei umso grösserer Concentration beginnt die Änderung und umso grösser ist der Unterschied von dem normalen Zustand.

4. Die Geschwindigkeit, mit der die Zustandsänderung vor sich geht, scheint ausschliesslich von der grösseren oder kleineren Wasserlöslichkeit des betreffenden Salzes abzuhängen.

Aus alledem ergibt sich, dass man diese Zustandsänderung, wie schon früher erwähnt, für eine Dissociationserscheinung halten kann. Vor Allem spricht für diese Annahme, dass zur Hervorrufung dieser Erscheinungen den Salzen relativ grosse Wassermassen zugeführt werden müssen, dass ferner der Moment der Zustandsänderung mit dem Grösserwerden des Atomgewichtes früher eintritt — es ist ja leicht erklärlich, dass das schwerere Metall leichter dissociiren wird als das leichtere — und endlich, dass auch die Wasserlöslichkeit dabei eine Rolle spielt.

In welcher Weise man sich eine derartige Dissociation der Salzmolekel vorstellen kann und welches die Ursachen sind, dass sich dieselbe bei der polarimetrischen Beobachtung als eine Änderung der specifischen Rotation documentirt, d. h. warum die polarimetrischen Curven verdünnter Lösungen für den Moment der Dissociation Inflexionspunkte zeigen, will ich in einer nächsten Arbeit ausführlich besprechen.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass sich gemäss dieser Erscheinungen gewisse Beziehungen zwischen den chemischen Constanten und diesen physikalischen gezeigt haben; doch ist das Zahlenmaterial, das mir heute zur Verfügung steht, ein noch zu geringes, als dass ich dasselbe schon jetzt publiciren könnte. Ich behalte mir daher die weitere Ausarbeitung dieser Frage für die nächste Zukunft vor.

Über die α-Methyl-o-phtalsäure

von

Stefan v. Niementowski,

Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg.

Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. November 1891.)

Die Kenntniss der Dicarbonsäuren des Toluols ist zur Zeit noch sehr lückenhaft, besonders mit Bezug auf die Homologen der in der Benzolreihe vielleicht am besten untersuchten o-Phtalsäure. Von den methylirten Iso- und Terephtalsäuren sind drei schon längst, auch ihrer Constitution nach, bekannt, nämlich die

CH_3, COOH, COOH — Uvitinsäure, CH_3, COOH, COOH — α-Methylisophtalsäure, CH_3, COOH, COOH — und Methylterephtalsäure.

Ausserdem finden sich noch in der Literatur Angaben über zwei weitere Säuren, die Isoxylidinsäure von Senhofer[1] und die Toluylendicarbonsäure von Irelan;[2] für letztere sind jedoch nicht einmal ihr Schmelzpunkt und Krystallform angegeben worden. Über die Structur der ersten dieser Säuren hat sich der Entdecker derselben seinerzeit nicht geäussert. Sie ist dargestellt worden durch Schmelzen von γ-toluoldisulfonsaurem Kalium mit

[1] C. Senhofer, Ann. Chem., 164, 134.

[2] Irelan, Zeitschrift für Chemie, 1869, 612.

Natriumformiat. Aus derselben γ-Toluoldisulfonsäure hat Senhofer beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd neben Salicylsäure ein neues Dioxytoluol erhalten, welches er Isoorcin benannt hat. Von den sechs theoretisch möglichen Dioxytoluolen ist die Stellung der Hydroxylgruppen im Laufe der Zeit für fünf genau nachgewiesen worden. Für das sechste, das Isoorcin von Senhofer, ist die Structurformel

CH_3
OH
OH

übrig geblieben. Dieselbe Stellung der Substituenten würde demnach auch für γ-Toluoldisulfonsäure gelten, und für die aus derselben dargestellte Isoxylidinsäure würde sich die Formel einer *v*-Methyl-*o*-phtalsäure

CH_3
COOH
COOH

ergeben, jedoch vorausgesetzt, dass bei diesen Reactionen keine intramolecularen Verschiebungen stattgefunden haben.

Indessen ist es allgemein bekannt, dass diejenigen Umsetzungen, welche durch schmelzendes Kalihydrat bewirkt werden, sehr wenig zu Ortsbestimmungen geeignet sind. Insofern ist auch die mitgetheilte Ansicht nur als Vermuthung zu deuten, desto mehr, als der hohe Schmelzpunkt der Säure gegen diese Annahme spricht. Senhofer hat auch bei seiner Säure die Existenz eines Anhydrides nicht beobachtet, obwohl die Bedingungen zur Bildung desselben gegeben waren (er hat die Säure sublimirt), was auch gegen die Auffassung der Säure als Homo-*o*-Phtalsäure spricht. Man wird dadurch beinahe gedrängt zur Annahme verschiedener Stellung der Substituenten in der Dicarbonsäure und γ-Toluoldisulfonsäure einerseits und im Isoorcin anderseits, und

dann erscheint für die Isoxylidinsäure die Formel einer *v*-Methylisophtalsäure

COOH CH_3 COOH

als allein zulässig.

Ein endgiltiger Beweis über die Structur der Isoxylidinsäure kann übrigens erst auf Grund genauer experimenteller Untersuchungen erbracht werden.

Die zweite theoretisch mögliche Homo-*o*-Phtalsäure

CH_3

COOH

COOH

war auch noch nicht bekannt. Diese Lücke auszufüllen, war der Zweck der vorliegenden Arbeit, die mir um so näher lag, als ich durch meine früheren Untersuchungen in Besitz von Körpern gelangte, die als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Säure dienen konnten.

Noch vor vier Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Bronislaus Rożanski versucht, die *m*-*h*-Anthranilsäure

CH_3

NH_2

COOH

nach der Sandmeyer'schen Reaction in die *o*-Cyan-*p*-Toluylsäure überzuführen, doch ohne dabei, trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen, einen Erfolg verzeichnen zu können. Wir haben darüber gelegentlich der Beschreibung der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure in den Berichten der deutschen chemischen

Gesellschaft[1] referirt. Im Herbste 1888 brachten dieselben Berichte[2] eine Abhandlung von G. Glock „Über Phenylen-*p*-diacetimidoäther“, in welcher der Verfasser auch die Darstellung des Homophtalonitrils

CH_3

CN

CN

aus dem *o*-Amido-*p*-Tolunitril beschreibt. Da eine nähere Untersuchung dieses Orthodicyanids mit Rücksicht auf die von demselben derivirende *o* Dicarbonsäure nicht in der Absicht Herrn Glock's lag, was am besten daraus erhellt, dass in einem Zeitraume von drei Jahren, die seitdem verflossen, keine weiteren Mittheilungen über diesen Gegenstand erschienen sind, wandte ich mich kürzlich dem Studium des Verhaltens dieses Nitrils den verseifenden Agentien gegenüber zu, um auf diesem Wege die Lösung der mir längst vorschwebenden Aufgabe der Darstellung einer *o*-Homophtalsäure zu erreichen.

Wie vorauszusehen war, gelang dies ohne besondere Schwierigkeit, und ich bin schon heute im Stande, über die Darstellung und Eigenschaften der *a*-Methyl-*o*-phtalsäure und einiger ihrer Derivate Näheres zu berichten.

a-Methyl-*o*-phtalsäure.

Das zur Darstellung des Homophtalonitrils verwendete *o*-Amido-*p*-Tolunitril wurde durch Reduction des *o*-Nitro-*p*-Tolunitrils mit Zinn und Salzsäure gewonnen.[3]

Die Überführung dieses Nitrils in Homophtalonitril beschreibt Glock wie folgt: „Das Amidotolunitril wurde mittelst Salzsäure und Kaliumnitrit in das salzsaure Diazosalz verwandelt und

---

[1] St. v. Niementowski und Br. Rożański, Ber. chem. Gesellsch., XXI, 1997.

[2] G. Glock, daselbst, XXI, 2659.

[3] St. v. Niementowski, Journal für praktische Chemie (II), 40, 6.

allmälig einer heissen Kupfercyanür-Cyankaliumlösung zugesetzt. Es schied sich hierbei ein dunkel gefärbter Körper aus, der zur Reinigung der Destillation im Dampfstrom unterworfen wurde. Nur ein kleiner Theil desselben ging mit den Wasserdämpfen über, ein anderer Theil bleibt als harzige Masse ungelöst in dem Kolben zurück....... etc." Um diese dürftigen Angaben etwas zu beleuchten, theile ich meine Erfahrungen mit. Ich verfuhr folgendermassen:

Je 13·2 *g* fein pulverisirten *o*-Amido-*p*-Tolunitrils wurden in 400 cm^3 Wasser suspendirt, mit 15·2 cm^3 Salzsäure (sp. Gew. 1·20) versetzt. In diese Lösung wird langsam eine zweite, 7 *g* Natriumnitrit in 40 cm^3 Wasser, eingetragen. Im ersten Momente entsteht in der Flüssigkeit ein intensiv ziegelroth gefärbter Niederschlag, welcher gegen Ende der Reaction heller wird. Derselbe besteht aus Diazoamidoparatolunitril

$$CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$
$$-N=N-NH-$$
$$CN \qquad\qquad\qquad\qquad CN$$

was durch eine besondere Untersuchung, deren Resultate demnächst publicirt werden, festgestellt wurde. Seine Bildung zu vermeiden, ist mir nicht gelungen; dieses wäre möglich in einer sehr viel freie Säure enthaltenden Lösung, eine Bedingung, die im vorliegenden Falle nicht verwirklicht werden konnte, aus Rücksicht auf die Kupfercyanür-Cyankaliumlösung, welche durch freie Säure zersetzt würde. Die Menge des gebildeten Diazoamidokörpers belief sich bei günstigstem Verlauf der Diazotirung auf circa 60% des verwendeten *o*-Amido-*p*-Tolunitrils. Dieser Niederschlag muss von der Diazolösung abfiltrirt werden, weil er an der Reaction, wenigstens in gewünschter Richtung, nicht theilnimmt. Bringt man ihn nämlich in heisse Kupfercyanür-Cyankaliumlösung, so ballt er sich zu harzigen Klumpen zusammen und bleibt dann, wie auch Glock bemerkt hat, beim Behandeln mit Wasserdampf im Destillationskolben zurück.

Die filtrirte Diazolösung wird demnach in heisse Kupfercyanür-Cyankaliumlösung eingetragen. Diese letztere wird bereitet

aus 14 *g* Cyankalium (96%), 12·5 *g* Kupfervitriol und 75 *g* Wasser. Der Verlauf der Reaction ist dann ganz glatt und durch Bildung von Nebenproducten nicht gestört. Die Ausbeute an reinem, im Wasserdampfstrome überdestillirtem Homophtalonitril kommt der theoretischen ganz nahe, natürlich unter Berücksichtigung der in Wegfall zu bringenden Menge des in Diazoamidoverbindung verwandelten *o*-Amido-*p*-Tolunitrils.

Der Verlauf dieser Reaction erinnert lebhaft an das ganz analoge Verhalten des *m*-Nitranilins beim Diazotiren und beim Überführen in *m*-Nitrobenzonitril.[1]

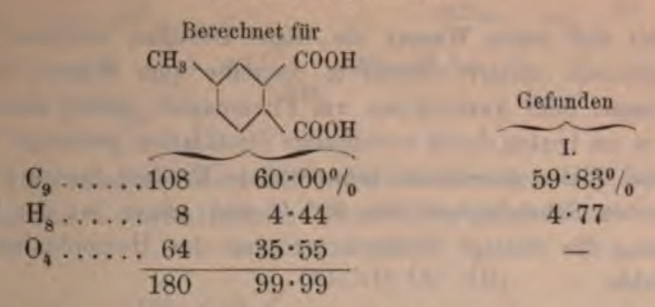
Die Angaben Herrn Glock's über das Homophtalonitril kann ich bis auf diejenige des Schmelzpunktes, den ich bei 120°, also 3° höher als jener Autor angibt, gefunden, bestätigen.

Die Verseifung des Homophtalonitrils geschah unter Anwendung concentrirter Salzsäure. Je 3 *g* des Nitrils wurden mit 16 *g* Salzsäure (sp. Gew. 1·19) in Röhren eingeschmolzen, im Luftbade drei Stunden lang auf 140° C. erhitzt. Die erkalteten Röhren sind von weissem Krystallbrei, der freien Säure und Salmiak erfüllt. Die Krystalle wurden auf dem Filter gesammelt, in heissem Wasser gelöst und zur Krystallisation gestellt. Nach paar Tagen findet man am Boden des Gefässes eine harte weisse Krystallkruste der *a*-Methyl-*o*-phtalsäure. Sie wird von der viel Salmiak enthaltenden Mutterlauge getrennt, mit geringer Menge eiskalten Wassers ausgewaschen und wiederholt aus Wasser oder aus Xylol umkrystallisirt. Weitere Mengen der Säure gewinnt man aus den salzsauren Mutterlaugen der ersten in Röhren erfolgten Krystallisation der Säure. Dieselben werden im Wasserbade behufs Vertreibung der Salzsäure, schliesslich unter Wasserzusatz auf geringes Volumen eingedampft, zur Krystallisation gestellt und in derselben Weise durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Xylol gereinigt. Die zur Analyse verwendete Probe wurde aus Wasser bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt.

I. 0·2183 *g* Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0·4789 *g* CO_2 in 0·0937 *g* Wasser.

---

[1] St. v. Niementowski, Ber. der chem. Ges., XXII, 2562.



	Berechnet für CH_3 ⬡ $(COOH)_2$		Gefunden I.
C_9	108	60·00%	59·83%
H_8	8	4·44	4·77
O_4	64	35·55	—
	180	99·99	

Die reine *α*-Methyl-*o*-phtalsäure schmilzt bei 152° C. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äthylacetat und Aceton. Sehr schwer löslich und nur in der Siedehitze in Chloroform und Benzol. In den homologen Kohlenwasserstoffen des Benzols ist sie leichter löslich, und zwar desto leichter, je höher der Siedepunkt derselben. Demnach, während sie in Benzol und Toluol nur sehr schwer löslich ist, wird sie von siedendem Xylol schon leicht, von siedendem Cumol sogar sehr leicht gelöst.

Beim Eindampfen der wässerigen Lösungen der Säure kommt es öfters vor, dass der fast zur Trockniss gebrachte Rückstand zu einem Öl zusammenschmilzt und dann nur allmälig vom siedenden Wasser aufgenommen wird. Diese Erscheinung hat ihre Erklärung in leichtem Übergange der Säure in das Anhydrid, dessen Schmelzpunkt (92° C.) unterhalb des Siedepunktes des Wassers liegt.

Mit Resorcin erhitzt gibt die Säure eine gelbe Schmelze, welche von alkalihaltigem Wasser aufgenommen, eine intensiv gelbgrün fluorescirende Lösung gibt.

α-Methyl-*o*-phtalsäureanhydrid.

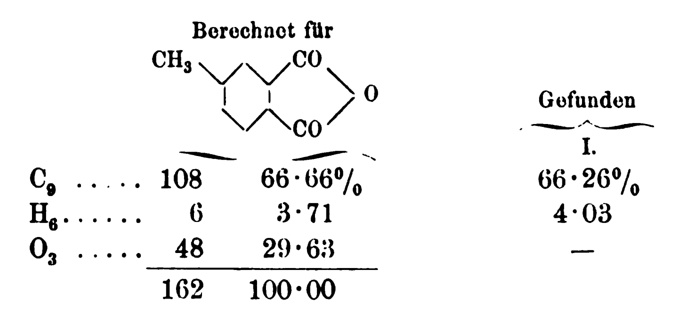
Wird die *α*-Methyl-*o*-phtalsäure der trockenen Destillation unterworfen, so erfolgt unter Wasserabspaltung im Sinne folgender Gleichung:

$$CH_3 \cdot C_6H_3(COOH)_2 = H_2O + CH_3 \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O$$

die Bildung des *α*-Methylphtalsäureanhydrids. In der Retorte bleibt ein geringer kohliger Rückstand zurück, in der Vorlage

sammelt sich neben Wasser ein öliges Destillat, welches bald krystallinisch erstarrt. Nachdem dasselbe vom Wasser durch Auspressen oder Austrocknen am Fliesspapier befreit worden, wird es am besten durch nochmalige Destillation gereinigt. Das auf diese Weise gewonnene schneeweisse Product besass einen constanten Schmelzpunkt von 92° C. und zeigte bei der Verbrennung die richtige Zusammensetzung des Homophtalsäureanhydrids.

I. 0·2092 *g* exsiccatortrockener Substanz gaben 0·5035 *g* Kohlensäure und 0·076 *g* Wasser.



	Berechnet für		Gefunden I.
C_9	108	66·66%	66·26%
H_6......	6	3·71	4·03
O_3	48	29·63	—
	162	100·00	

Das *a*-Methylphtalsäureanhydrid schmilzt, wie erwähnt, bei 92° C. Es ist in meist gebrauchten organischen Solventien, wie Alkohol, Benzol, Chloroform, Äthylacetat u. dergl., besonders in der Wärme, sehr leicht löslich.

Unter siedendem Wasser schmilzt es zu einem Öl, welches längere Zeit gekocht, vom Wasser gelöst wird, indem es unter Wasseraufnahme in die leicht lösliche *a*-Methyl-*o*-phtalsäure übergeht.

Es krystallisirt in Nadeln oder in undeutlich ausgebildeten kleinen Kryställchen.

Mit Resorcin geschmolzen gibt es selbstverständlich ebenso wie die freie Säure die charakteristische Fluoresceinreaction.

a-Methylphtalimid.

Das *a*-Methylphtalimid wird sehr leicht gewonnen beim Zusammenschmelzen zweier Moleküle *a*-Methylphtalsäureanhydrids mit einem Moleküle Harnstoff:

$$2\,CH_3.C_6H_3\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O + CO\left<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. = CO_2 + H_2O + 2\,CH_3.C_6H_3\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>NH$$

Als Zwischenproduct tritt bei dieser Reaction ohne Zweifel ebenso wie in der Benzolreihe[1] die *α*-Methylphtalursäure

$$CH_3.C_6H_3\left<\begin{matrix}CO.NH.CO.NH_2\\COOH\end{matrix}\right.$$

auf; dieselbe wurde aber nicht isolirt, obwohl sie gewisses Interesse erregen dürfte, weil sie hier in zwei isomeren Modificationen existiren muss.

Die jener Gleichung entsprechenden Mengen feinpulverisirter Materialien wurden in einem Rundkölbchen im Paraffinbade erhitzt. Bei 120° C. war die Masse zu einer homogenen Flüssigkeit zusammengeschmolzen, bei 140° fängt die Gasentwicklung an, die bei langsamem Steigern der Temperatur des Bades bis zu 160° andauert, bei circa 162° erstarrte die Masse krystallinisch. Es wurde dann noch ein paar Minuten auf 170° erhitzt. Das Rohproduct wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt und schliesslich analysirt.

I. 0·1577 *g* lufttrockener Substanz gaben 12·3 *cm*^{3} Stickstoff bei 18° C. und 739 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $CH_3.C_6H_3\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>NH$		Gefunden I.
C_9	108	67·08%	—
H_7	7	4·35	—
N	14	8·70	8·91%
O_2	32	19·87	—
	161	100·00	

[1] A. Piutti, Ann. Chem., 214, 19.

α-Methylphtalimid krystallisirt in kurzen Nadeln, die bei 196° C. schmelzen.

Es ist löslich in siedendem Wasser. In Weingeist und Aceton schon in der Kälte sehr leicht löslich, im Benzol erst in der Kochhitze; unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, löslich in Alkalilaugen.

α-Methylphtaldiamid.

Diese Verbindung wurde bei der Einwirkung starken Ammoniaks auf *α*-Methylphtalimid erhalten, ganz ähnlich wie dies von Ossian Aschan in der Benzolreihe beim Phtaldiamid

$$C_6H_4 \begin{cases} (1)CO.NH_2 \\ (2)CO.NH_2 \end{cases}$$

geschehen ist.[1] Das *α*-Methylphtalimid wurde mit starkem Ammoniak, dem etwas Alkohol behufs leichterer Auflösung des Imids hinzugesetzt wurde, versetzt, auf etwa 40° C. erhitzt und ruhig stehen gelassen. Nach einiger Zeit scheiden sich weisse Nadeln des *α*-Methylphtaldiamids aus. Da der Körper leicht zersetzlich zu sein schien, wurde er nicht weiter umkrystallisirt, sondern direct analysirt.

0·1038 *g* Substanz (exsiccatortrocken) gaben 14·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 14·5° C. und 738 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für CH_3–C_6H_3(CO.NH$_2$)$_2$		Gefunden
C_9	108	60·67%	—
H_{10}	10	5·62	—
N_2	28	15·73	15·96%
O_2	32	17·97	—
	178	99·99	

α-Methylphtaldiamid schmilzt bei 188° C. unter Ammoniakentwicklung; es geht dabei selbst in *α*-Methylphtalimid über:

[1] Ossian Aschan, Ber. der deutschen chem. Ges., XIX, 1399.

$$CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}\right. = NH_3 + CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH.$$

Es ist in Wasser leicht löslich.

Lässt man die Mutterlaugen von diesem Körper im Exsiccator verdunsten, so bleibt eine weisse Krystallmasse zurück, die bei 208° C. schmilzt. Derselbe Körper entsteht auch scheinbar, wenn man das *a*-Methylphtalimid mit starkem Ammoniak und Alkohol einige Minuten kocht und zur Krystallisation hinstellt. Ich habe ihn noch nicht näher untersucht.

p-Tolyl-*a*-methylphtalimid.

Schmilzt man und destillirt trocken äquimoleculare Mengen der *a*-Methylphtalsäure und *p*-Toluidin,

$$CH_3-C_6H_3(COOH)(COOH) + NH_2-C_6H_4-CH_3 = 2H_2O + CH_3-C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N-C_6H_4-CH_3$$

so resultirt in der Vorlage eine weisse Krystallmasse, die nach paarmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zur Analyse gebracht, die Zusammensetzung eines *p*-Tolyl-*a*-methylphtalimids besass.

0·2122 *g* Substanz (exsiccatortrocken) gaben 10·6 cm^3 feuchten Stickstoffs bei 16° C. und 741 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $CH_3-C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N-C_6H_4-CH_3$		Gefunden
C_{16}	192	76·49%	—
H_{13}	13	5·18	—
N........	14	5·58	5·70%
O_2	32	12·75	—
	251	100·00	

Der neue Körper schmilzt bei 180° C.

Er ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol und Äthylacetat, bedeutend schwerer in Aceton und in siedendem Alkohol.

Unlöslich in Wasser, in Mineralsäuren und in Alkalilaugen.

α-Methyloxyphtalanil.

Ähnlich dem *p*-Toluidin wirkt das *o*-Amidophenol auf *α*-Methylphtalsäureanhydrid ein:

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {CO \atop CO} \rangle O + NH_2 - C_6H_4 \cdot OH = H_2O + CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {CO \atop CO} \rangle N - C_6H_4 \cdot OH$$

Äquimoleculare Mengen beider Körper wurden im Paraffinbade auf 170°, schliesslich einige Minuten auf 220° C. erhitzt. Die erhaltene rostfarbene Schmelze wird fein pulverisirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die weingeistigen Lösungen zeigen eine intensive olivengrüne Fluorescenz, die ausgeschiedenen ersten Krystallisationen eine deutliche Lilafärbung. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man schliesslich weisse, bei 205° C. schmelzende Kryställchen, deren Lösungen nur noch schwache Fluorescenz zeigen. Offenbar ist das bei dieser Reaction entstehende Nebenproduct, ein azotirtes Phtaleïn, leichter in Alkohol löslich als das *α*-Methyloxyphtalanil.

I. 0·2259 *g* Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0·5914 *g* Kohlensäure und 0·1007 *g* Wasser.

II. 0·1461 *g* derselben Substanz gaben 7·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 17° C. und 740 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {CO \atop CO} \rangle N - C_6H_4 \cdot OH$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{15}	180	71·15%	71·40%	—
H_{11}	11	4·35	4·95	—
N	14	5·53	—	5·82%
O_3	48	18·97	—	—
	253	100·00		

a-Methyloxyphtalanil (Oxyphenyl-*a*-Methylphtalimid) schmilzt bei 205° C. und krystallisirt in concentrisch gruppirten sechsseitigen Lamellen.

Es ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Benzol, leichter in Alkohol. Sehr leicht, auch in der Kälte, wird es vom Essigäther aufgenommen. Die Lösungen besitzen noch eine deutliche Fluorescenz, die indessen einer Verunreinigung zuzuschreiben ist;[1] dieselbe ist besonders schön gelbgrün in benzolischen Lösungen, bei alkoholischen zeigt sie einen Stich ins Rosaroth. Vollkommen reines *a*-Methyloxyphtalanil, dessen Lösungen nicht fluoresciren, wird erhalten beim Destilliren geringer Mengen der weiter unten beschriebenen *a*-Methyloxyphtalanilsäure. Aus dem erstarrten Destillate wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist das reine *a*-Methyloxyphtalanil, Schmelzpunkt 205°, ausgeschieden; die eingedampften Mutterlaugen hinterlassen geringe Mengen einer dickflüssigen Substanz, die mit der Zeit fester wird und die höchstwahrscheinlich als Tolenylamidophenol

$$CH_3.C_6H_4.C\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

aufzufassen ist.

a-Methyloxyphtalanil ist in kaustischen und kohlensauren Alkalien löslich.

a-Methyloxyphtalanilsäure.

a-Methyloxyphtalanil wurde in siedender Sodalösung aufgenommen und von geringen Mengen unlöslicher farbiger Substanzen abfiltrirt. Aus dem erkalteten Filtrate wurde mittelst Salzsäure die freie *a*-Methyloxyphtalanilsäure ausgeschieden, auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

0·2236 *g* Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0·5434 *g* Kohlensäure und 0·1023 *g* Wasser.

[1] Der etwas zu hohe C-Gehalt, der bei der Analyse erhalten wurde, ist wohl ebenfalls darauf zurückzuführen.

	Berechnet für $CH_3.C_6H_3<{COOH \atop CO.NH.C_6H_4.OH}$		Gefunden
C_{15}	180	66·42%	66·28%
H_{13}	13	4·80	5·08
N	14	5·16	—
O_4	64	23·62	—
	271	100·00	

α-Methyloxyphtalanilsäure krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die bei 200° C. unter Gasentwicklung ohne Schwärzung schmelzen. Sie verliert bei dieser Temperatur ein Molekül Wasser und geht in das entsprechende Anhydrid, das Oxyphtalanil, über.

Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien.

Unlöslich in Benzol und Chloroform, löslich in heissem Weingeist und Essigäther, sehr leicht löslich in Aceton.

Welche der beiden theoretisch möglichen Formeln

CH_3 — C_6H_3 (COOH) — CO—NH— C_6H_4 (OH) CH_3 — C_6H_3 (COOH) — CO —NH— C_6H_4 (OH)

dem neuen Körper thatsächlich zukommt, kann auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials vorläufig nicht entschieden werden.

Zum Schlusse gebe ich eine kleine tabellarische Zusammenstellung der dargestellten Verbindungen und der entsprechenden der Benzolreihe neben ihren Schmelzpunkten. Daraus ergibt sich als charakteristisches Merkmal, dass die Derivate der *α*-Methyl-*o*-phtalsäure trotz ihres grösseren Kohlenstoffgehaltes niedriger schmelzen als diejenigen der *o*-Phtalsäure.

COOH, COOH Phtalsäure	184° Ganze Krystalle 213°. Verrieben 203°.	CH_3, COOH, COOH *a*-Methylphtalsäure	152°
		CH_3, CN, CN *a*-Methylphtalonitril	117° Glock, B., XXI, 2659. 120° v. Niementowski.
CO, O, CO Phtalsäureanhydrid	128°	CH_3, CO, O, CO *a*-Methylphtalsäureanhydrid	92°
CO, NH, CO Phtalimid	226—227° Michael, B., X, 579. 238° Cohn, Ann., 205, 188.	CH_3, CO, NH, CO *a*-Methylphtalimid	196°

$CO.NH_2$ / $CO.NH_2$ Phtaldiamid	219—220° Bülow, Ann., 286, 188.	CH_3 $CO.NH_2$ / $CO.NH_2$ α-Methylphtalamid	188°
CO / CO > N — CH_3 p-Tolylphtalimid	201—202° Michael, B., X, 579.	CH_3 CO / CO > N — CH_3 p-Tolyl-α-methylphtalimid	180°
CO / CO > N OH Oxyphtalanil	220° Ladenburg, B., IX, 1528.	CH_3 CO / CO > N OH α-Methyloxyphtalanil	205°

COOH, CO.NH—, OH Oxyphtalanilsäure	223° Ladenburg, daselbst.	CH_3, COOH, CO—NH—, OH oder CH_3, CO — NH, COOH OH *a*-Methyloxyphtalanilsäure.	200°



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. X. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XXV. SITZUNG VOM 3. DECEMBER 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX (November 1891) des XII. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Mittheilung von Dr. G. Jaumann: „Über eine Methode zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit".

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet einen Aufsatz des Prof. Alex. Lainer in Wien, betitelt: „Quantitative Bestimmung des Silbers und Goldes mittelst salzsaurem Hydroxylamin".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die fossile Flora der rhätischen Schichten Persiens", von Dr. Fridolin Krasser, Assistent am pflanzenphysiologischen Institut der k. k. Universität in Wien.
2. „Über die conforme Abbildung einer Halbebene auf ein unendlich benachbartes Kreisbogenpolygon", von Prof. Dr. G. Pick an der k. k. deutschen Universität in Prag.

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Arbeit aus dem anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien, betitelt: „Beitrag zur Kenntniss der Muskelspindel", von den stud. med. A. Christomanos und E. Strössner.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium, betitelt: „Notiz über Crotonaldoxim und Allylcyanid", von Titus Schindler.

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Prof. J. Stefan, überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz: „Über die Unterkühlung von Flüssigkeiten“.

Ferner überreicht der Vorsitzende eine Abhandlung von Dr. Gustav Jäger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, betitelt: „Eine neue Methode, die Grösse der Molekeln zu finden“.

Herr Dr. J. Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Beiträge zur Histologie menschlicher Organe. I. Duodenum. II. Dünndarm. III. Mastdarm“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Cermenati M. und Tellini A., Rassegna delle Scienze Geologiche in Italia. Anno I, 1° Semester 1891, Fasc. 1° e 2°. Roma, 1891; 8°.

Notiz über Crotonaldoxim und Allylcyanid

von

Titus Schindler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

In meiner früheren Publication über das Crotonaldoxim[1] habe ich nachgewiesen, dass diese Verbindung durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Crotonsäurenitril übergeht. Die Bestimmung der Configuration der Aldoxime soll jedoch nach Hantsch („Die Bestimmung der räumlichen Configuration stereoisomerer Oxime." B.B. 1891, S. 13) dadurch erbracht werden, dass man auf die wässerige Lösung des frisch und in der Kälte bereiteten Reactionsproductes von Essigsäureanhydrid und Aldoxim gleichfalls in der Kälte Natriumcarbonat einwirken lässt. Je nachdem hiebei Nitrilbildung beobachtet wird oder nicht, ist für das Oxim die β-, beziehungsweise α-Configuration anzusprechen.

Ich habe den diesbezüglichen Versuch nun am Crotonaldoxim ausgeführt und berichte hier kurz über dessen Ergebniss.

0·2 *g* krystallisirten Oximes wurden auf einem Uhrglas mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid übergossen, wobei unter mässiger, freiwilliger Erwärmung Verflüssigung eintrat. Ein Theil des Reactionsproductes hinterblieb nach mehrtägigem Verweilen im Vacuum als ein braungefärbter, gummiartiger, im Wasser löslicher Rückstand; der andere Theil wurde sofort mit Wasser zusammengebracht, worin er sich klar löste, und mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzt. Es

---

[1] M. 1891, S. 410.

schied sich eine relativ reichliche Menge eines farblosen Öls vom Geruche des Crotonsäurenitrils aus; nach Hantsch müsste demnach das krystallisirte Oxim die β-Configuration besitzen. Das Versuchsergebniss scheint jedoch durch folgende Beobachtung getrübt.

Das durch Natriumcarbonat abgeschiedene Öl ist allem Anschein nach nicht homogen, denn beim Ausschütteln mit kleinen Mengen Äthers merkt man, dass ein Theil des Öls in diesem Lösungsmittel schwer löslich ist und erst bei entsprechender Vermehrung der Äthermenge vollständig in Lösung geht. Wird die ätherische Lösung auf einem Uhrglas der freiwilligen Verdunstung überlassen, so hinterbleibt, nachdem erst der Äther und dann das unzweifelhaft gebildete Nitril verschwunden, ein dickes, farbloses, kaum riechendes Öl. Crotonaldoxim geht demnach in der von Hantsch a. a. O. vorgeschriebenen Weise behandelt, schon in der Kälte, aber doch nicht glatt in Crotonsäurenitril über. Vorläufig ist diese Beobachtung aus Mangel an Material nicht weiter verfolgt worden.

Ich nehme hier im Einverständniss mit Herrn Lippmann die Gelegenheit wahr, zu constatiren, dass die Bestimmung der Constitution des Allylcyanids[1] mit Hilfe seines Bromadditionsproductes schon von Chase Palmer[2] früher als von Lippmann mit demselben Erfolge durchgeführt worden ist, was Letzterer übersehen hatte. Die Arbeit von Herrn Lippmann kann demnach als eine Bestätigung der Palmer'schen Beobachtungen angesehen werden.

---

[1] M. 1891, S. 402.

[2] Americ. chem. Journ. 11, p. 89.

Quantitative Bestimmung von Silber und Gold mittelst salzsaurem Hydroxylamin

von

Prof. **Alex. Lainer.**

Aus dem Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien.

I. Das salzsaure Hydroxylamin im Vereine mit Ätzkali eignet sich in vortrefflicher Weise zur quantitativ-analytischen Bestimmung des Silbers im Silbernitrat-, Silbernatriumthiosulfat- und Kaliumsilbercyanid, sowie zur vollständigen Reduction von Chlor-, Brom- und Jodsilber.[1]

Organische Säuren, wie z. B. Citronensäure, sind hiebei der Fällung des Silbers nicht hinderlich, wie beispielsweise aus folgenden Analysen hervorgeht:

a) 0·8444 *g* Silbernitrat mittelst salzsaurem Hydroxylamin und Ätzkali gefällt, ergaben 0·5368 *g* oder 63·58% (berechnet 63·53%) Silber.

b) 0·9632 *g* Silbernitrat wurden in citronensaures Silber übergeführt und sodann das Silber wie in *a)* bestimmt. Gefunden wurden 0·6118 *g* oder 63·52% Silber.

Behufs Trennung des Silbers von anderen Metallen, z. B. Kupfer, fällt man das Silber als Chlorsilber und reducirt den durch Decantation gewaschenen Niederschlag durch Zusatz eines Stückchens Ätzkali und einiger Krystalle salzsauren Hydroxylamins; nach Zusatz von etwas Wasser wird rasch zum Sieden

---

[1] A. Lainer: Sitzungsberichte der kais. Akad. in Wien; Bd. XCVII, Abth. II. b. 1888.

erhitzt, sodann mit Wasser verdünnt und nach eingetretener Klärung filtrirt. Das durch Reduction erhaltene Silber wird mit heissem Wasser gewaschen etc.

II. Versetzt man eine Goldchloridlösung mit Ätzkali und salzsaurem Hydroxylamin, so wird fast sofort eine vollständige Abscheidung des Goldes erreicht.

15 cm^3 einer Goldchloridlösung mit dem Goldgehalte von 0·1257 *g* ergaben 0·1277 *g* Gold. Ein geringer Zusatz von Salpetersäure hinderte die Fällung in der durch Ätzkali alkalisch gemachten Goldchloridlösung nicht, während ein Gemisch von 2 cm^3 Salpetersäure und 1 cm^3 Salzsäure einen Goldverlust von 0·0021 *g* verursachte, welcher auch bereits durch das im directen Sonnenlichte röthlich schimmernde Filtrat angedeutet wurde.

Das Gold kann aus erwärmten, schwach salzsauren oder neutralen Lösungen seiner Salze auch ohne Zusatz von Ätzkali mittelst salzsaurem Hydroxylamin gefällt werden.

Diese Reduction geht selbst ohne Erwärmung und im Dunkeln vor sich, wird jedoch durch Wärme, sowie auch durch das Tageslicht in auffallender Weise beschleunigt.

Diese Methode der Fällung des Goldes mittelst salzsaurem Hydroxylamin ohne Ätzkali ist zur Trennung desselben von Alkali- oder Erdalkalichloriden vortrefflich verwendbar und liefert bei verhältnissmässig sehr kurzer Arbeitszeit vollkommen genaue Resultate, wie folgende Beispiele zeigen mögen:

a) 50 cm^3 einer Goldchloridlösung mit einem Goldgehalte von 0·1677 *g* ergaben bei Anwendung dieser Methode der Fällung 0·1679 *g* Gold,

b) 0·4012 *g* krystallisirtes wasserfreies Goldchloridkalium[1] mit einem Goldgehalte von 52·05% ergaben 0·2086 *g* oder 51·99% Gold. Das erhaltene Filtrat wurde eingedampft, getrocknet und geglüht; es ergab 0·0801 *g* oder 19·96% Kaliumchlorid (berechnet 19·73%).

In einer mittelst Cyankalium versetzten Goldchloridlösung war mit salzsaurem Hydroxylamin und Ätzkali keine Färbung zu erzielen; während dieselbe aus einer mit Natriumthiosulfat ver-

---

[1] Alex. Lainer, Sitzungsberichte der kais. Akad., Bd. XCIX, Abth. II b, 1890.

setzten Goldlösung vollständig gelang. (Eisenvitriol oder Oxalsäure vermögen bekanntlich das Gold aus genannter Lösung nicht abzuscheiden.)

Beispiel: 2 *g* Natriumthiosulfat wurden in wenig Wasser gelöst und 15 cm^3 einer Goldchloridlösung mit einem Goldgehalte von 0·1275 *g* zugesetzt. Die Analyse ergab 0·1276 *g* Gold.

Die hier mitgetheilten Methoden der Fällung des Silbers und Goldes können auch zur Wiedergewinnung des Silbers und Goldes aus den photographischen Rückständen verwendet werden, wobei jedoch statt des reinen salzsauren Hydroxylamins das käufliche Hydroxylamin hältige „Reducirsalz“ gebraucht wird.[1]

[1] Siehe: „Mittheilungen über das salzsaure Hydroxylamin, das Reducirsalz und die Reducirlösung“, ferner „Wiedergewinnung des Silbers aus den photographischen Rückständen“ (Phot. Correspondenz 1890); „Zur Reduction der Silberrückstände“ (Dingler's Journal 1890, S. 565).

XXVI. SITZUNG VOM 10. DECEMBER 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni—Juli 1891), Abth. III des 100. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz, betitelt: „Das Verhalten des Wasserstoffes zu Blei und anderen Metallen", von G. Neumann und F. Streintz.

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien übersendet eine in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: „Über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cinchonin".

Der Secretär legt behufs Wahrung der Priorität vor:

1. Ein versiegeltes Schreiben von Herrn Joseph Grossmann, Oberingenieur der österr. Nordwestbahn in Wien, mit der Aufschrift: „Wellenkamm und Wellenstreckung".
2. Eine offene Mittheilung von Herrn Jakob Burgaritzki, Maler in Wien, unter dem Titel: „Atmosphärischer Luftdruckmotor, auch Vacuummotor, Princip".

Ferner theilt der Secretär mit, dass zu dem in der Sitzung vom 12. November l. J. behufs Wahrung der Priorität vorgelegten versiegelten Schreiben des Dr. Th. v. Truszkowski in Cairo die nachträgliche Inhaltsangabe eingelangt ist, welche lautet: „Beschreibung eines bei tropischem Leberabscesse gefundenen Bacillus".

Das w. M. Herr Intendant Hofrath Fr. Ritter v. Hauer überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung, unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntniss der Cephalopoden aus

der Trias von Bosnien. I. Neue Funde aus dem Muschelkalk von Han Bulog bei Sarajevo".

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Einige Resultate stündlicher meteorologischer Beobachtungen auf dem Gipfel des Fuji (3700 *m*) in Japan".

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitäts-Sternwarte in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über den Kometen des Jahres 1689".

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht seinen dritten vorläufigen Bericht über „Eine neue magnetische Aufnahme Österreichs".

XXVII. SITZUNG VOM 17. DECEMBER 1891.

Der Vorsitzende, Herr Vice-Präsident Hofrath Dr. J. Stefan, gibt Nachricht von dem am 10. December l. J. erfolgten Ableben des ältesten wirklichen Mitgliedes der kaiserlichen Akademie, emerit. Professor Dr. Albert Jäger in Innsbruck.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt den eben erschienenen 58. Band, Jahrgang 1891, der Denkschriften vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Mittheilung über eine von Herrn med. stud. W. Pascheles auf der Klinik des Herrn Prof. A. Přibram ausgeführte Untersuchung, betreffend den „Einfluss des Hautwiderstandes auf den Stromverlauf im menschlichen Körper“.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer übersendet eine Abhandlung von Herrn J. A. Gmeiner in Innsbruck, betitelt: „Die Ergänzungssätze zum bicubischen Reciprocitätsgesetze“.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Kenntniss der Milchbezahnung der Gattung *Entelodon* Aym.“, von Prof. Dr. Rud. Hoernes an der k. k. Universität in Graz.
2. „Beitrag zur constructiven Theorie der windschiefen Regelflächen mit zwei Leitgeraden und einem Leitkegelschnitt“, von Prof. Heinrich Drasch an der k. k. Realschule in Linz.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht einen kurzen Bericht über die während der diesjährigen Tiefsee-Expedition angestellten Tiefsee-Operationen und pelagischen Fischereien im östlichen Mittelmeere.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. Wilhelm Roux in Innsbruck, betitelt: „Über die morphologische Polarisation von Eiern und Embryonen durch den elektrischen Strom, sowie über die Wirkung des elektrischen Stromes auf die Richtung der ersten Theilung des Eies. (Ein Beitrag zur Entwicklungsmechanik des Embryo.)"

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. E. v. Mojsisovics überreicht eine Abhandlung von Dr. Fritz v. Kerner in Wien, betitelt: „Die Verschiebungen der Wasserscheide im Wippthale während der Eiszeit".

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine im chemischen Institute der k. k. Universität Graz von A. Schubert und Zd. H. Skraup ausgeführte Untersuchung, betitelt: „Das Verhalten von Chinin und Chinidin gegen Jodwasserstoff".

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung von Ed. Mazelle in Triest, betitelt: „Untersuchungen über den täglichen und jährlichen Gang der Windgeschwindigkeit zu Triest".

Herr Anton Handlirsch in Wien überreicht den VI. Theil seiner „Monographie der mit *Nysson* und *Bembex* verwandten Grabwespen".

Das Verhalten des Wasserstoffes zu Blei und anderen Metallen

von

G. Neumann und F. Streintz.

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

In der letzten gemeinschaftlichen Untersuchung wurde zur Erklärung von physikalischen Erscheinungen, welche an der negativen Platte eines Secundärelementes auftreten, die Annahme gemacht, dass Blei die Fähigkeit besitze, Wasserstoff zu absorbiren.[1]

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, diese Annahme zu beweisen. Wir versuchten den Beweis nach zwei verschiedenen Methoden zu erbringen: erstens durch Untersuchung des auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff versehenen Metalles und zweitens dadurch, dass geschmolzenes Blei, durch welches ein Strom des Gases geleitet worden war, auf dieses geprüft wurde. Die letztere Methode, welche nach ihrem Erfinder die Graham'sche genannt werden kann, wurde dann auf eine Reihe anderer Metalle, und zwar auf Palladium, Platin, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Eisen, Kobalt und Aluminium ausgedehnt.

1. Verhalten des Wasserstoffes zu Blei.

In jüngster Zeit sind über diesen Gegenstand zwei Arbeiten erschienen;[2] es möge uns gestattet sein, eine Kritik derselben vorauszuschicken. Cantor will durch titrimetrische Messungen

[1] Streintz und Neumann, Wied. Ann., 41, 1890. S. 106 ff.

[2] M. Cantor, Monatshefte für Chemie, XI. 1890, S. 433 und H. Strecker, Inaug. Dissert., Berlin 1891, Springer.

erwiesen haben, dass eine Occlusion von Wasserstoff durch Blei unmöglich sei. Seine Untersuchungsweise beruht auf der von Aron[1] und Frankland[2] bei der Ladung von Secundärelementen beobachteten Concentrationsänderung des Elektrolytes. Er füllt ein eigens hergerichtetes Element, in welchem Platin die Anode und ein Theil der negativen Platte eines Accumulators der El. Pow. Stor. Comp. die Kathode bildet, mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure von bekannter Concentration. Nachdem nun das Element geladen und die während dieses Processes entwickelte Quantität Wasserstoff und Sauerstoff getrennt gemessen war, wird in einer gewogenen Vorprobe titrimetrisch die procentische Zusammensetzung und dann die Gesammtmenge Schwefelsäure des Elektrolytes ermittelt.

Mit Hilfe der so gewonnenen Zahlen berechnet nun Cantor die nach der Ladung im Elektrolyte vorhandene Quantität Wasser und die derselben äquivalente Menge Wasserstoff, welche zu dem während der Elektrolyse entwickelten addirt, einen Schluss auf die Beschaffenheit der Kathode nach der Ladung gestattet. Ist nämlich die berechnete und die während der Ladung entwickelte Wasserstoffmenge zusammen kleiner als das Quantum Wasserstoff des ursprünglichen Elektrolytes, so ist Wasserstoff von der Kathode occludirt, ist sie gleich, so ist nichts aufgenommen worden.

Ohne Zweifel hätte eine auf dieser Überlegung basirende Untersuchung zu brauchbaren Resultaten führen müssen, wenn nicht Herr Cantor bei ihrer Durchführung einige Fehler begangen hätte. Er hat nämlich, um bei der Vorprobe Durchschnittszahlen für den SO_3-Gehalt des Elektrolytes zu bekommen, den Zellinhalt mittelst einer Pipette aufgesogen und wieder in das Gefäss zurückgegeben. Hierbei kommt natürlich die geladene Bleiplatte mit Luft in Berührung, der eventuell occludirte Wasserstoff wird zu Wasser oxydirt und geht in den Elektrolyt über.[3]

---

[1] H. Aron, Elektrotech. Zeitschr., 4, 1883, 101.

[2] Frankland, Proceedings of the Roy. Society, 35, 67.

[3] Nach W. Kohlrausch (Wied. Ann., 34, S. 591, 1888) ist es nicht rathsam, geladene Accumulatoren zu entleeren, da sich die negativen Elektroden an der Luft bedeutend erhitzen, weil das fein vertheilte metallische Blei durch den Sauerstoff der Luft energisch oxydirt wird. Grössere Wahrscheinlichkeit scheint uns jedoch die eben gemachte Annahme zu besitzen.

Es ist also bei diesem Untersuchungsmodus gar nicht möglich, Wasserstoff in der Bleiplatte nachzuweisen, selbst wenn solcher während der Ladung occludirt wurde.

Ein zweiter Mangel der Cantor'schen Untersuchungsweise besteht in der Art der Bestimmung der gesammten, im Elektrolyte vorräthigen SO_3-Menge. Zu diesem Ende müssen nämlich die Zelle und die Elektroden von aller anhaftenden Schwefelsäure befreit werden. Die Gewinnung der Schwefelsäure von den Zellwänden und der Anode bietet keine Schwierigkeiten, ein mehrmaliges Abspülen mit Wasser genügt. Allerdings fehlen auch darüber irgendwelche Angaben in der Abhandlung des Herrn Cantor. Ganz anders steht es mit der Kathode. Nach von uns angestellten Versuchen nimmt die aus einer Kathode eines El. Pow. Stor. Comp.-Accumulators geschnittene Platte von 19 : 12 : 3 *mm* Grösse, also eine solche, wie sie Herr Cantor anwandte, nach längerem Liegen in verdünnter Schwefelsäure und oberflächlichem Abtrocknen mit Fliesspapier circa 0·5 *g* Flüssigkeit auf. Diese darf natürlich nicht vernachlässigt werden, sie muss quantitativ herausgewaschen werden. Welche Schwierigkeiten das vollkommene Aussüssen solcher Platten bietet, haben unsere weiter unten beschriebenen Versuche gezeigt. Es waren bei einer 30 Maschen grossen Platte aus einem El. Pow. Stor. Comp.-Accumulator nicht weniger als 20 *l* Waschwasser nöthig! Schon aus diesem Grunde ist die Übereinstimmung der Zahlen, welche Herr Cantor für den Wasserstoffgehalt des Elektrolytes vor und nach der Ladung gefunden hat, befremdlich. Sie wird es aber noch mehr, wenn man bedenkt, dass während der Entleerung der Zelle der Strom unterbrochen wird und daher eine Sulfatbildung auf Kosten des Elektrolytes unvermeidlich ist.

H. Strecker versucht durch Auspumpen der geladenen Platte mit der Luftpumpe ebenfalls zu beweisen, dass während der Ladung keine Occlusion von Wasserstoff stattfinde. Seine Versuche sind aber gleichfalls ohne Belang, da er die geladenen Platten ebenso wie Herr Cantor dem Einfluss der Luft aussetzt, also den Wasserstoff nach der Ladung wieder oxydirt. Übrigens beweist der dritte Versuch des Herrn Strecker[1] von wie grosser

[1] L. c. S. 15.

Wichtigkeit es ist, die geladenen Platten vor Luftzutritt zu schützen. Bei diesem Versuch brachte er nämlich die geladene Platte direct aus der Säure unter den Recipienten der Luftpumpe und beobachtete nach dreitägigem Stehen keinen Wasserstoff. Es ist aber klar, dass die Schwefelsäure mit dem Blei in Action getreten ist, deren Producte Wasserstoff und Bleisulfat sind. Der entwickelte Wasserstoff kann nicht unbeträchtlich sein und berechnet sich bei Grössenverhältnissen, wie sie Herr Cantor angewendet hat, folgendermassen: Wie erwähnt, saugt eine solche Platte 0·5 *g* verdünnte Schwefelsäure (20%) auf. In derselben sind enthalten 0·1 *g* H_2SO_4 mit 0·00201 *g* oder 22·6 cm^3 Wasserstoff, welcher bei der bedeutenden Oberfläche wohl zum grossen Theil in Freiheit gesetzt wird. Diese grosse Menge Gas hat Herr Strecker nicht beobachtet, was nur dadurch erklärlich ist, dass der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft im Recipienten oxydirt worden ist. Ebenso wie dieser Wasserstoff sich der Beobachtung entzieht, muss auch eventuell occludirter Wasserstoff verloren gehen.

Wir gehen nun daran, die von uns ausgeführten Versuche zu beschreiben und deren Ergebnisse mitzutheilen.

1. Methode.

Ein Argandlampencylinder wird mit zwei durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch zwei Öffnungen des oberen Gummistopfens führen Glasröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten, an welchen sich je eine 30 Maschen grosse Kathode und Anode eines El. Pow. Stor. Comp.-Accumulators befinden. In einer dritten steckt eine Röhre, welche direct unter dem Stopfen endigt und mit einem Heber verbunden ist, der zu einem Kolben führt. Der untere Stopfen enthält eine Röhre mit Kautschukschlauch und Quetschhahn. Zunächst wird das mit 20%iger Schwefelsäure gefüllte Element geladen und dann ohne Unterbrechung des Stromes so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis selbst nach zwölfstündigem Stehen der Elektroden im Waschwasser kein Strom mit Hilfe einer Spiegel-Tangentenboussole zu beobachten ist. Dieses Waschen geschieht, indem mittelst des Hebers reines ausgekochtes Wasser sich in die Zelle ergiesst und gleichzeitig durch die untere Röhre der

Überschuss abfliesst, während der Quetschhahn so regulirt ist, dass ungefähr zwei bis drei Tropfen Wasser in der Secunde ausfliessen. Damit das Wasser vollkommen sauerstofffrei sei, wird das Waschwasserreservoir vollständig mit kochendem Wasser gefüllt und mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen, dessen eine Öffnung mit mehreren, pyrogallussaures Alkali enthaltenden Waschflaschen in Verbindung steht, dessen zweite den erwähnten Heber trägt. Sobald das Waschwasser erkaltet ist, wird der gefüllte Heber mit der gleichfalls mit Wasser gefüllten dritten Röhre des oberen Stopfens verbunden. Nach dem vollkommenen Auswaschen, welches ungefähr eine Woche in Anspruch nimmt und wozu circa 20 *l* Wasser nöthig sind, wird der Cylinder unter ausgekochtem Wasser geöffnet, die Kathode von dem Platindraht losgelöst und in eine in demselben Wasser stehende und mit der gleichen Flüssigkeit gefüllte Bayonettverbrennungsröhre gebracht. Sodann wird die Spitze des Bayonetts abgebrochen und das Wasser durch luftfreie Kohlensäure verdrängt. Die äusserlich abgetrocknete Röhre, durch welche fortwährend Kohlensäure strömt, wird im Verbrennungsofen bis zum Schmelzen des Bleies erhitzt und wie bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode die entweichenden Gase über Quecksilber und Kalilauge im Eudiometer aufgefangen.

Die vielen complicirten Operationen dieser Methode machen es begreiflich, dass von acht Versuchen nur zwei ganz zu Ende geführt wurden, bei denen dann nur minimale Mengen Wasserstoff (1 cm^3, beziehungsweise 0·9 cm^3) nachgewiesen werden konnten. In den meisten Fällen platzt die Verbrennungsröhre, bisweilen dringt auch durch Unvorsichtigkeit Sauerstoff in das Waschwasser. Niemals bleibt die Kathode, welche nach der Ladung rein metallisch glänzend war, während des Waschens in diesem Zustande. Sie überzieht sich meist mit einer stumpfen grauen Farbe. Es ist also anzunehmen, dass trotz aller Vorsicht die Platte beim Waschen oxydirt worden ist.

2. Methode.

Dieser Grund veranlasste uns, den zweiten Weg einzuschlagen, welchen wir nach einer von Graham[1] mitgetheilten

---

[1] Graham, Kraut-Gmelin, Handb. d. anorg. Chemie, 1875, III, 1228.

Beobachtung verfolgten. Da nämlich dieser Forscher bemerkte, dass das Palladium ein viel grösseres Vermögen besitzt, Wasserstoff zu absorbiren, sobald es als Kathode in einem Wasservoltameter dient, als wenn es in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt wird, ist man wohl berechtigt anzunehmen, dass sich ähnliche Verhältnisse auch bei den anderen Metallen vorfinden werden. Dann ist aber auch ferner der Schluss gestattet, dass, sobald Blei beim Erwärmen in einem Wasserstoffstrom dieses Gas aufnimmt, ihm wahrscheinlich auch die Fähigkeit innewohnt, dasselbe in noch höherem Masse bei der Elektrolyse zu occludiren. Wir untersuchten also das Occlusionsvermögen des geschmolzenen Bleies für Wasserstoff.

Der Versuch geschieht in folgender Weise (Fig. 1).[1] Circa 200 *g* Blei werden mit Hilfe eines Rose'schen Metallbades in einer U-Röhre geschmolzen. Diese Röhre hat solche Dimensionen, dass die Oberfläche des flüssigen Metalles den oberen Bug der U-Röhre tangirt, damit in diese Röhre geleiteter Wasserstoff durch das Blei treten muss. Der Wasserstoff wird aus einem Kipp'schen Apparat entwickelt, geht zur vollständigen Reinigung durch starke Natronlauge, eine Röhre mit erhitztem Kupfer, eine Drechsel'sche Waschflasche mit einer Mischung von gleichen Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure und einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat, dann durch drei Trockenthürme, von denen einer Natronbimsstein und die beiden anderen Schwefelsäurebimsstein enthalten, und schliesslich durch ein U-Rohr mit Perlen und Phosphorpentoxyd. Um Explosionen zu verhüten, folgt diesem Reinigungsapparat ein mit Watte und Drahtnetz gefülltes Rohr. Ein Dreiweghahn verbindet dieses mit dem Blei enthaltenden U-Rohr. Nachdem 6—8 Stunden lang Wasserstoff durch das Blei gestrichen ist, wird das Metall so weit abgekühlt, dass es gerade noch flüssig bleibt und der Wasserstoff durch chemisch reinen Stickstoff verdrängt. Dieser Stickstoff

[1] Der in dieser Zeichnung links oben schematisch dargestellte Apparat, zur Entwicklung und Reinigung der Kohlensäure, findet in der vorliegenden Untersuchung keine Anwendung und ist nur deshalb skizzirt, weil dann die Figur gleichzeitig den Apparat veranschaulicht für eine demnächst erscheinende Arbeit von G. Neumann: Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen.

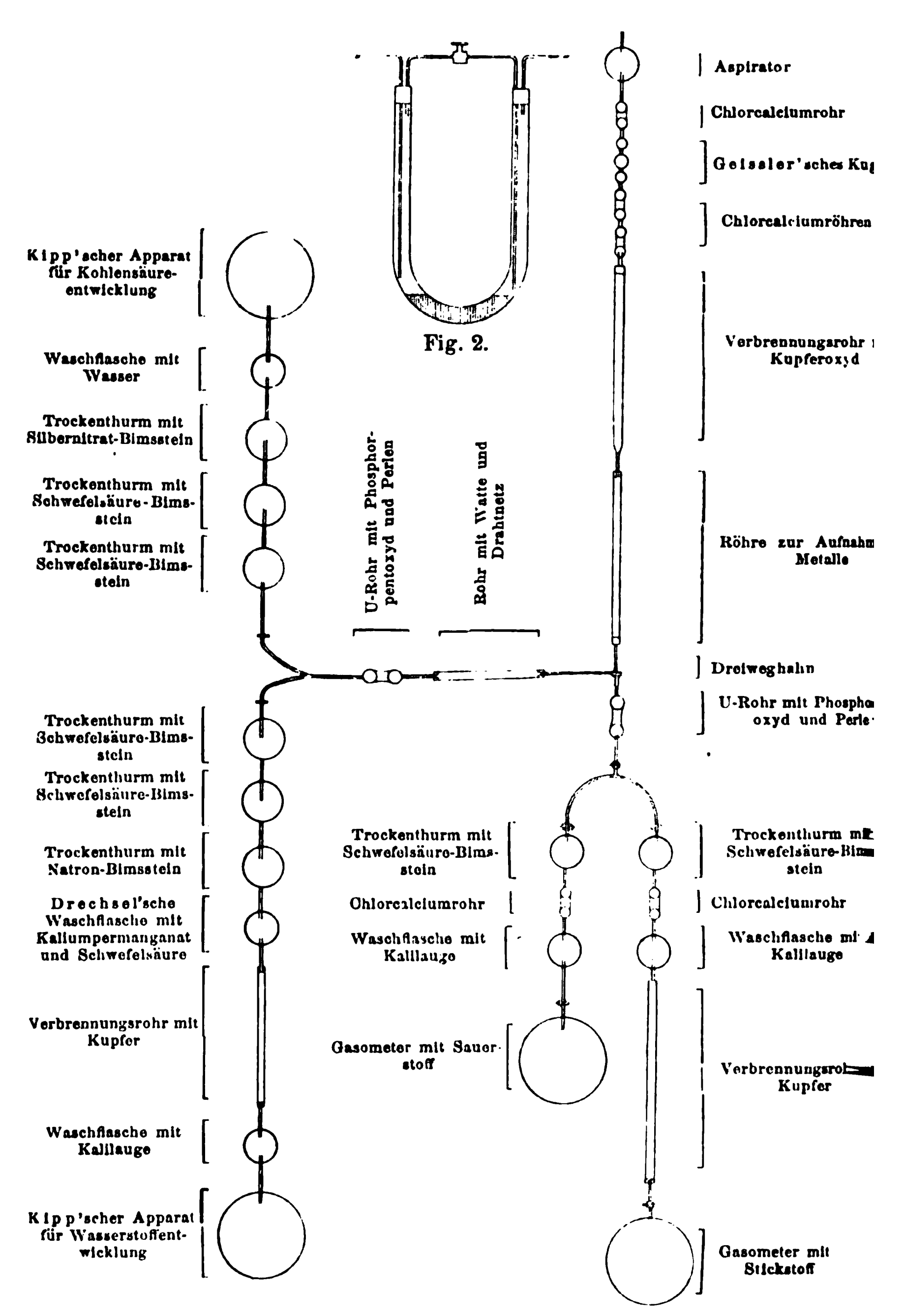

Aspirator
Chlorcalciumrohr
Geissler'sches Ku
Chlorcalciumröhren
Verbrennungsrohr
Kupferoxyd
Röhre zur Aufnahm
Metalle
Dreiweghahn
U-Rohr mit Phospho
oxyd und Perle
Kipp'scher Apparat für Kohlensäure-entwicklung
Waschflasche mit Wasser
Trockenthurm mit Silbernitrat-Bimsstein
Trockenthurm mit Schwefelsäure-Bimsstein
Trockenthurm mit Schwefelsäure-Bimsstein
U-Rohr mit Phosphor-pentoxyd und Perlen
Rohr mit Watte und Drahtnetz
Trockenthurm mit Schwefelsäure-Bimsstein
Trockenthurm mit Schwefelsäure-Bimsstein
Trockenthurm mit Natron-Bimsstein
Drechsel'sche Waschflasche mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure
Verbrennungsrohr mit Kupfer
Waschflasche mit Kalilauge
Kipp'scher Apparat für Wasserstoffentwicklung
Trockenthurm mit Schwefelsäure-Bimsstein
Chlorcalciumrohr
Waschflasche mit Kalilauge
Gasometer mit Sauerstoff
Trockenthurm mit Schwefelsäure-Bimsstein
Chlorcalciumrohr
Waschflasche mit Kalilauge
Verbrennungsroh
Kupfer
Gasometer mit Stickstoff

Fig. 2.

Fig. 1.

wird vorher aus 1 Theil Kaliumnitrit, 1 Theil Ammoniumchlorid, 1 Theil Kaliumbichromat und 3 Theilen Wasser erzeugt und in einem Gasometer bereit gehalten. Zur Reinigung wird er durch eine 3 *dm* lange glühende Kupferschichte geleitet, ferner durch eine Waschflasche mit Kalilauge, ein U-Rohr mit Chlorcalcium, einen Trockenthurm mit Schwefelsäurebimsstein und endlich durch ein U-Rohr mit Perlen und Phosphorpentoxyd, welches mit dem vorher erwähnten Dreiweghahn in Verbindung steht. Vor Beginn des Versuches wird aus diesem Reinigungsapparat sorgfältig alle Luft durch Stickstoff ausgetrieben. Eine entsprechende Drehung des Dreiweghahnschlüssels sperrt die Wasserstoffzufuhr ab und führt augenblicklich Stickstoff in die Blei enthaltende U-Röhre. Nachdem eine halbe Stunde lang ein mässiger Stickstoffstrom das Blei durchflossen hat, wird das U-Rohr an eine mit ausgeglühtem Kupferoxyd chargirte Verbrennungsröhre von circa einem halben Meter Länge geschaltet. Dieser Röhre schliessen sich zwei gewogene Chlorcalciumröhren und als Blasenzähler ein mit concentrirter Schwefelsäure gefüllter Geissler'scher Kugelapparat an. Nachdem das Kupferoxyd im Verbrennungsrohr bis zum Rothglühen erhitzt worden und eine halbe Stunde lang Stickstoff hindurchgeleitet ist, werden die Chlorcalciumröhren von dem Kupferoxydrohr losgelöst, mit einem Trockenapparat verbunden und schliesslich mit Hilfe eines Aspirators der Stickstoff durch Luft ersetzt. Meistens ist das Gewicht der Chlorcalciumröhren constant geblieben. Ist dies nicht der Fall, so werden die Röhren wieder vor den Apparat gelegt und das Wägen so oft wiederholt, bis nach neuem halbstündigem Hindurchleiten von Stickstoff Gewichtsconstanz eintritt. Diese Gewichtsconstanz beweist, dass weder freier Wasserstoff, noch Wasserdampf den Apparat erfüllt.

Um den eventuell occludirten Wasserstoff dem Blei zu entziehen und zu oxydiren, wird der Apparat mit reinem Sauerstoff gefüllt und alsdann das Blei stärker erhitzt. Dieser Sauerstoff tritt aus einem Gasometer in eine Waschflasche mit concentrirter Kalilauge, streicht durch ein Chlorcalciumrohr und durch einen Trockenthurm mit Schwefelsäurebimsstein. Alsdann passirt er dasselbe U-Rohr mit Perlen und Phosphorpentoxyd, durch welches auch der Stickstoff gegangen ist. Ein Dreiweghahn vor diesem

Trockenrohr gestattet willkürlich Stickstoff oder Sauerstoff in den vorgelegten Apparat zu schicken. Nachdem so lange Sauerstoff in das Röhrensystem geleitet worden, bis das Gas mit Hilfe eines glimmenden Strohhalmes am Blasenzähler deutlich nachweisbar ist[1] und nunmehr, ähnlich wie vorher beim Stickstoff angegeben, die Chlorcalciumröhren mit Luft gefüllt worden sind, kann durch Wägen derselben constatirt werden, ob das Blei Wasserstoff aufgenommen und dieser zu Wasser verbrannt worden ist.

Selbstverständlich wurde der ganze Apparat jedesmal vor den Versuchen auf seine Gasdichtigkeit geprüft.

Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhren betrug nur 0·0002 *g*, so dass so gut wie kein Wasserstoff occludirt worden ist.

Da die Möglichkeit vorlag, dass der Stickstoff, der eine Stunde und noch länger durch das flüssige Blei ging, allen occludirten Wasserstoff mitreisst, wurde in folgender Weise verfahren.

In die beiden Schenkel der U-Röhre (Fig. 2) werden zwei doppelt durchbohrte Korke eingefügt. Die Gaszuleitungsröhre wird so lang gewählt, dass sie fast die Bleifläche berührt, die Ableitungsröhre mündet kurz unter dem Stopfen. In der zweiten Durchbohrung steckt ein zweifach rechtwinklig gebogenes Rohr, welches in der Mitte einen Hahn führt. Der Schenkel beim Zuleitungsrohr mündet kurz unter dem Korke, der beim Ableitungsrohr dicht über der Bleimasse. Die Gasreservoire und Reinigungsvorrichtungen behalten ihre alte Form.

Zunächst wird wieder der Apparat auf seine Dichtigkeit geprüft, dann das U-Rohr und das Kupferoxyd erhitzt, indem ein Aspirator durch dieselben Luft saugt, welche mit dem für die Reinigung des Sauerstoffes bestimmten Apparate getrocknet worden ist. Nachdem nun zwischen Aspirator und Kupferoxydrohr die beiden Chlorcalciumröhren eingefügt sind und sie nach halbstündigem Durchleiten von Luft keine Gewichtszunahme erfahren

---

[1] Der Sauerstoff ist nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde deutlich zu erkennen, da das Blei nur zum geringsten Theil oxydirt wird und dann das Oxyd den Rest vor weiterer Oxydation schützt. Bei der grossen Begierde des Wasserstoffes, im atomen Zustande sich mit Sauerstoff zu verbinden, ist es wohl ausgeschlossen, dass noch unoxydirter Wasserstoff in dem Blei bleibt.

haben, werden durch die vom Kupferoxydrohr losgetrennte Ableitungsröhre 200 *g* Blei in Drahtform in die U-Röhre eingeschoben und gleichzeitig Wasserstoff durch dieselbe geleitet. Das schmelzende Blei erfüllt den Bug der Röhre vollkommen. Wird nun der Hahn der in die Enden der U-Röhre eingefügten Verbindungsröhre geschlossen, so strömt das Gas nur durch das Blei. Nach 6—8stündigen Erhitzen wird dieser Hahn wieder geöffnet, indem gleichzeitig die U-Röhre abgekühlt wird. Ist das Blei erstarrt, so wird der Apparat, wie schon oben beschrieben, mit Stickstoff vom Wasserstoff befreit, durch Überleiten der Gase über glühendes Kupferoxyd und Wägen vorgelegter Chlorcalciumröhren controlirt, ob aller Wasserstoff heraus ist und dann Sauerstoff durch das ganze System geschickt, indem wieder das Blei erhitzt, der Verbindungshahn geschlossen und das Gas durch gewogene Chlorcalciumröhren geleitet wird.

Es wurden 0·0022 *g* Wasser aufgefangen, welche 0·00024 *g* oder 2·72 cm^3 Wasserstoff enthalten. Diese Menge auf das Volumen des Metalles (200 *g* vom spec. Gew. 11·37[1] ergeben 17·59 cm^3) berechnet, liefert das 0·15fache Volumen Wasserstoff vom Metalle.

Auch dieser Untersuchungsmodus hat einen Übelstand, der darin liegt, dass in vielen Fällen beim Erkalten des Bleies, nachdem es mit Wasserstoff geschwängert ist, die U-Röhren platzen. Wenn an Stelle der U-Röhre eine gewöhnliche, in der Mitte schwach eingebogene Verbrennungsröhre gewählt und diese nur zum Theil mit Blei erfüllt wird, so platzt die Röhre seltener. Eine derartige Anordnung hat aber den Mangel, dass beim Versuche das Gas nur die Oberfläche des geschmolzenen Metalles bestreicht.

Ein Experiment mit einer solchen Röhre lieferte bei sonst ganz gleichen Manipulationen wie beim vorigen Versuch für 39·94 *g* Blei 0·0003 *g* Wasser, also 0·000034 *g* oder 0·37 cm^3 Wasserstoff. Dieses Quantum berechnet sich auf das 0·11fache Volumen desselben.

---

[1] Landolt und Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 1883, auch die später angegebenen specifischen Gewichte sind diesem Werke entnommen.

Jedesmal vor Beginn des eigentlichen Versuches wurde ein sogenannter blinder Versuch gemacht, d. h. es wurden alle Operationen in der beschriebenen Weise ohne Metall ausgeführt. Da in diesen Fällen die Chlorcalciumröhren nicht die geringste Änderung ihres Gewichtes erfuhren, so gestatten die Zahlen den Schluss, dass Blei die Fähigkeit besitzt, Wasserstoff zu occludiren. Ein für die Verhältnisse im Secundärelement brauchbares quantitatives Resultat war nach dieser Beobachtungsmethode von vorneherein nicht zu erwarten.

2. Verhalten des Wasserstoffes zu anderen Metallen.

Palladium.

Zunächst wurde Palladiumschwarz untersucht. Das Metall wird durch Reduciren einer warmen Palladiumchloridlösung mit Natriumcarbonat und Traubenzucker erhalten. Es bildet ein grauschwarzes Pulver, welches nach dem Waschen und Ausglühen zur Verwendung kam. Dieses Element nimmt mit grosser Gier Wasserstoff auf, indem sich anfänglich Wasser bildet, dann aber äusserlich keine Reaction bemerkbar ist. Es wurde solange erwärmt bis am Ende der Röhre Wasserstoff deutlich wahrnehmbar auftrat. In die erkaltete Röhre trat nun, wie oben beschrieben, Stickstoff, und nach dem Austreiben sämmtlichen Wasserstoffes unter Erwärmen Sauerstoff ein. Das Palladium wurde schon in der kalten Sauerstoffatmosphäre selbstständig rothglühend unter Bildung von ziemlich viel Wasser. Das in den beiden Chlorcalciumröhren hinter der Kupferoxydschichte aufgefangene Wasser betrug bei 11·15 *g* Palladium mit einem spec. Gew. 11·40, also pro 0·98 cm^3 0·3969 *g* Wasser, welchem 0·0441 *g* oder 492·30 cm^3 Wasserstoff entsprechen, mithin wurde das 502·35fache Volumen des Metalls occludirt.

Die Occlusionsfähigkeit des Palladiums unter verschiedenen Umständen ist schon von Graham[1] und Lisenko[2] beobachtet worden. Nach Graham occludirt Palladiumfolie bei gewöhnlicher Temperatur (19°) 367-, bei 90—97° 643- und bei 245°

[1] Graham und

[2] Lisenko, Kraut-Gmelin, Handb. der anorgan. Chemie, 1875, III, 1228 u. f.

526mal[1] sein eigenes Volumen Wasserstoff, als Schwamm nimmt es bei 200° das 686fache, als geschmolzenes Metall auch bei 200° nur das 68fache seines eigenen Raumes auf. Die Zahlen Graham's beweisen, dass die Occlusionsfähigkeit des Palladiums anfänglich zunimmt, zwischen 97° und 245° ein Maximum erreicht und dann abnimmt. Auch unsere Beobachtung liefert einen Beitrag dafür, dass das Wasserstoffocclusionsvermögen bei höherer Temperatur weiter abnimmt, da dieselbe bei unserem Versuche etwas über 450° betrug.[2]

Platin.

Platin wurde als Schwamm und als Mohr untersucht. Die Reaction ist jener, welche wir am Palladium beobachteten, ziemlich ähnlich. Die Einwirkung des Platinschwammes ist weniger heftig als die von Platinmohr, bei welchem die Vereinigung des occludirten Wasserstoffes und des Sauerstoffes unter Rothglühen des Metalles statt hat. Platinschwamm wurde erhalten durch Glühen vom Ammoniumplatinchlorid, Platinmohr durch Reduciren von Platinchlorid mit Natriumcarbonat und Traubenzucker. Die Resultate bei ein- und derselben Substanz und unmittelbar sich an einander schliessenden Versuchen sind folgende:

9·96 *g* Platinschwamm (spec. Gew. 21·5), also 0·46 cm^3, lieferten Wasserstoff:

1.	0·0111 *g* Wasser mit	0·001233 *g* oder	13·78 cm^3.
2.	0·0057 *g*	0·00063 *g*	7·07 cm^3.
3.	0·0045 *g*	0·00050 *g*	5·58 cm^3.
4.	0·0024 *g*	0·000267 *g*	2·98 cm^3.

Daraus berechnet sich für einen Cubikcentimeter Platin 29·95, 15·37, 12·13 und 6·48 cm^3 Wasserstoff. 9·24 *g* Platinmohr (spec. Gew. 21·5), also 0·43 cm^3 erzeugten nach der Occlusion 0·0171 *g* Wasser mit 0·0019 *g* oder 21·21 cm^3 Wasserstoff, somit nahm dieses sein 49·30faches Volumen Wasserstoff auf.

---

[1] In Fehling's Handwörterbuch der Chemie, I, 27 steht irrthümlicherweise 546 statt 526.

[2] G. Neumann, Monatshefte für Chemie, XIII, 1892.

Graham hat bei demselben Metall folgende Zahlen gefunden: Es absorbirt bei der Darstellung geschmolzenes Platin bei einstündigem Glühen nur 0·17 Volum., Platinschwamm bei 200° 1·48 Volum., geschmiedetes Platin 2·95 Volum., verarbeitetes, ursprünglich nicht geschmolzenes Platin 3·83—5·53 Volum. und Platinfolie bei 100° 0·76 Volum., bei 230° 1·45 Volumen.

Diese Resultate sind bei Weitem niedriger als die unserigen; es mag diess daran liegen, dass wir unter bedeutend günstigeren Bedingungen arbeiteten als jener Forscher. Ferner machte Graham bei seinen Untersuchungen einen ähnlichen Fehler wie Cantor und Strecker, indem er bisweilen den Wasserstoff durch Luft aus den Apparaten verdrängt, in welchen sich die Metalle mit dem occludirten Wasserstoff befinden, und dann erst evacuirt, also auch wahrscheinlich den grössten Theil des Gases vor dem eigentlichen Nachweis oxydirt.

Gold.

Gold occludirt verhältnissmässig viel Wasserstoff. Es wird aus Aurichlorid mit Oxalsäure in fein vertheilter Form gefällt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und geglüht. Die Einwirkung des Sauerstoffes auf den occludirten Wasserstoff ist nicht besonders stark. 3·64 *g* Metall (spec. Gew. 19·32), also 0·19 cm^3 absorbiren 0·00079 *g* oder 8·80 cm^3 Wasserstoff, was sich aus der aufgefangenen, 0·0071 *g* schweren Menge Wasser berechnet, demnach das 46·32 fache des eigenen Volumens. Es wurde noch ein zweiter Versuch mit einer grösseren Menge gleich bereiteten Goldes angestellt. 9·76 *g* Gold, also 0·505 cm^3 lieferten bei der auf die Occlusion folgenden Verbrennung im Sauerstoffstrom 0·0152 *g* Wasser, d. h. 0·00169 *g* oder 18·84 cm^3 Wasserstoff, mithin 37·31 cm^3 pro Cubikcentimeter Metall.

Auch bei diesem Metall findet Graham bedeutend weniger Gas occludirt, nämlich nur 0·48 Volum. Dieses Resultat ist in ähnlicher Weise zu erklären, wie es beim Platin geschehen. Ausserdem ist noch zu berücksichtigen, dass Graham Gold von sogenannten Probirrollen verwendete, also ein wesentlich dichteres Material als das unserige gebrauchte.

Silber.

Silber in sehr fein vertheiltem Zustande occludirt keinen Wasserstoff. Die für den Versuch angewendeten 23·12 *g* oder 2·19 cm^3 Metall wurden aus Silbernitrat durch Fällen mit Natriumformiat erhalten, gut gewaschen und ausgeglüht. Solches Silber ist grauweiss und bildet nach dem Versuch eine zusammenhängende poröse Masse von rein weisser Farbe.

Trotz Wiederholung des Versuches haben wir keinen Wasserstoff nachweisen können, was um so merkwürdiger ist, als Graham angibt, Silberdraht occludire das 0·211 fache und gefrittetes, also dem von uns untersuchten ähnliches Silber das 0·907 fache Volumen Wasserstoff. Thoma[1] spricht dem Silber das Vermögen, Wasserstoff zu occludiren, ab. Diese mit unserer Beobachtung übereinstimmende Behauptung kann jedoch nicht von Werth sein, da Thoma die gleiche Behauptung von Gold und Kupfer aufstellt, von zwei Metallen, bei denen wir und eine Reihe Anderer mit Sicherheit das Occlusionsvermögen für Wasserstoff nachgewiesen haben.

Kupfer.

Kupfer hat nämlich nach unseren Beobachtungen die Fähigkeit, das circa $4^1/_2$ fache Volumen Wasserstoff zu absorbiren. Die Untersuchung geschah mit Kupfer, welches durch Reduciren von solchem reinen Kupferoxyd im Wasserstoffstrom entsteht, wie es zur organischen Elementaranalyse angewendet wird. Für den einen Versuch wurden 36·45 *g*, für den anderen 35·70 *g* Kupferoxyd reducirt. Diesen entsprechen 28·99 *g* und 28·50 *g* Kupfer. Nimmt man das specifische Gewicht mit 8·92 an, so sind 3·25 und 3·19 cm^3 in Anwendung gekommen. Der von dieser Menge aufgenommene Wasserstoff erzeugte bei der Verbrennung 0·0126 *g* und 0·0123 *g* Wasser, also 0·0014 *g*, 0·00137 *g* oder 15·63 und 15·25 cm^3 Wasserstoff. Diesen Zahlen entsprechen die 4·81- und die 4·78 fache Menge Gas vom Kupfer.

Graham findet, dass reducirter Kupferschwamm 0·6 Volum. und Kupferdraht 0·306 Volum. Wasserstoff absorbirt. Nach

[1] M. Thoma, Zeitschr. für physikal. Chemie, 1889, III, 93.

Melsens,[1] dessen Abhandlung uns nicht zu Gebote stand, nehmen 240 *g* Kupfer ungefähr 0·007 *g* Wasserstoff auf, am besten wenn Kupferoxyd bei niedriger Temperatur reducirt wird. 240 *g* Kupfer (spec. Gew. 8·92) sind 26·9 cm^3 und 0·007 *g* Wasserstoff sind 78·14 cm^3, mithin fand Melsens das 2·90fache Volumen des angewendeten Metalles. Diese Angabe stimmt zu der unserigen besser als zu derjenigen Graham's.

Aluminium.

Bei der Untersuchung des Aluminiums auf seine Occlusionscapacität für Wasserstoff wurde käufliches Metall in Blechform verwendet. Dasselbe wurde mit feinem Schmirgelpapier blank geputzt und zusammengerollt in die betreffende Glasröhre gebracht. Nach dem Erhitzen im Sauerstoffstrom war es nicht ganz, aber doch stark oxydirt. Es occludirt nur wenig Wasserstoff, denn 18·12 *g* vom spec. Gew. 2·60, mithin 6·97 cm^3 erzeugten 0·0153 *g* Wasser oder 0·0017, d. i. 18·98 cm^3 Wasserstoff oder das 2·72fache Volumen des angewandten Metalles.

Eisen.

Eisen hat ein bedeutend grösseres Aufsaugungsvermögen für Wasserstoff. In Anwendung kam Ferr. reduct. puriss. Ph. G. ed. II (von Trommsdorff), welches längere Zeit im Wasserstoffstrom geglüht worden war. Beim Überleiten von Sauerstoff über das mit Wasserstoff beladene Metall tritt deutlich Erwärmung auf. Die beiden Versuche, deren Resultate hier folgen, sind mit derselben Probe ausgeführt worden. 1.) 11·93 *g* (spec. Gew. 7·89) oder 1·52 cm^3 Metall liefern 0·0235 *g* Wasser, das sind 0·0026 *g* oder 29·14 cm^3 Wasserstoff oder das 19·17fache Volumen vom Metall. 2.) Dieselbe Menge Eisen gab 0·0115 *g* Wasser ab, wovon 0·00126 *g* Wasserstoff sind, d. h. 14·26 cm^3 oder das 9·38fache Volumen.

Es ist schon mehrfach beobachtet worden, dass Eisen Wasserstoff occludirt, so z. B. von Thoma, welcher dieses Gas im elektrolytisch gefällten Element nachwies, ferner von Graham, der einen mit Lauge gewaschenen dünnen Eisendraht im Wasser-

---

[1] Melsens, Ann. chim. et phys., III série, vol. VIII, 205.

stoff rothglühend machte und dann daraus 0·46 Volumina Gas wieder gewann. Also auch diese Angabe Graham's steht wesentlich hinter unseren Resultaten zurück.

Nickel.

Nun schien es interessant, mit dem Apparate zu beobachten, wie sich Nickel verhält, welches sonst in seinen Eigenschaften zwischen Kupfer und Eisen steht. Wenn man die Maximalzahlen berücksichtigt, die hier nur von Belang sind, so erscheint auch Nickel in Bezug auf seine Wasserstoffabsorption zwischen den beiden genannten Metallen.

Es liefern nämlich 10·70 *g* Nickel (spec. Gew. 8·90) oder 1·20 cm^3: 1.) 0·0163 *g* Wasser oder 0·001815 *g*, entsprechend 20·22 cm^3 Wasserstoff, d. h. das 16·85fache Volumen vom Metall; 2.) 0·0170 *g* Wasser mit 0·00189 *g* oder 21·09 cm^3, also das 17·57fache Volumen des Elementes. Das verwendete Metall wurde in der Weise dargestellt, dass reines Nickeloxalat im Sauerstoffstrom vollständig verbrannt, mit Wasserstoff reducirt nochmal theilweise oxydirt und schliesslich endgiltig reducirt wurde. Beim Leiten von Sauerstoff durch die erkaltete, Nickel und Wasserstoff enthaltende Röhre tritt merkliche Erwärmung auf.

Auch bei Nickel sind schon Versuche über die Absorptionscapacität für Wasserstoff gemacht. Es gibt nämlich Raoult[1] an, dass käufliches, sehr poröses Würfelnickel, sowie reines poröses Nickel, als Elektrode im Voltameter angewendet, sich reichlich mit Wasserstoff belade und unter Wasser getaucht das 165fache des eigenen Volumens entwickle. Thoma[2] hat theils Occlusion beobachtet, theils nicht. Da seine Bemerkung über diesen Gegenstand etwas unklar ist, citiren wir sie wörtlich: „Ebenso zeigten sich andere Metalle, wie Gold......, und als rein bezogener Nickeldraht (mit 0·25% Mg) in dieser Hinsicht indifferent, während Nickelblech und dicker Nickeldraht, wie man sie im Handel bezicht, sowie Aluminium ein ähnliches Verhalten wie das Eisen ergaben."

---

[1] Raoult, Jahresb., 1869, 272.

[2] M. Thoma, Zeitschr. für physikal. Chemie, 1889, III, 93.

Kobalt.

Naturgemäss schloss sich an die Untersuchung von Nickel die von Kobalt an. Das Metall ist aus käuflichem Sulfat dargestellt worden, welches in Kobaltkaliumnitrit, dann in Kobaltsesquioxyd und schliesslich durch Glühen im Wasserstoffstrom in das Metall verwandelt wurde. 6·59 *g* (spec. Gew. 8·60) oder 0·77 cm^3 sind zweimal mit Wasserstoff beladen und untersucht worden. Sie gaben unerwartet hohe Zahlen, denn bei der Verbrennung wurden 0·095 *g* und 0·037 *g* Wasser erhalten. Dies berechnet sich auf 0·01056 *g* oder 117·81 cm^3 Wasserstoff, also das 153fache Volumen und auf 0·00411 *g* oder 45·67 cm^3, d. i. das 59·31fache Volumen vom Metall. Die Einwirkung des Sauerstoffes auf den occludirten Wasserstoff geschah schon in der nicht erhitzten Röhre unter lebhaftem Erglühen.

Der Übersichtlichkeit wegen haben wir die Resultate tabellarisch zusammengefasst.

Metall	Gewicht in Gramm	Spec. Gewicht [1]	Volumen in Cubikcentimeter	Gefundene Menge Wasser in Gramm	Berechnete Menge Wasserstoff in Cubikcentimeter	Absorbirter Wasserstoff pro Volumeneinheit
Blei	200	11·37	17·59	0·0022	2·72	0·15
„	39·94	11·37	3·51	0·0003	0·37	0·11
Palladium	11·15	11·40	0·98	0·3969	492·30	502·35
Platinschwamm	9·96	21·50	0·46	0·0111	13·78	29·95
„	9·96	21·50	0·46	0·0057	7·07	15·37
„	9·96	21·50	0·46	0·0045	5·58	12·13
„	9·96	21·50	0·46	0·0024	2·98	6·48
Platinmohr	9·24	21·50	0·43	0·0171	21·21	49·30
Gold	3·64	19·32	0·19	0·0071	8·80	46·32
„	9·76	19·32	0·505	0·0152	18·84	37·31

[1] Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1883.

Metall	Gewicht in Gramm	Spec. Gewicht [1]	Volumen in Cubikcentimeter	Gefundene Menge Wasser in Gramm	Berechnete Menge Wasserstoff in Cubikcentimeter	Absorbirter Wasserstoff pro Volumeneinheit
Silber	23·12	10·53	2·19	0·0000	0·00	0·00
Kupfer........	28·99	8·92	3·25	0·0126	15·63	4·81
"	28·50	8·92	3·19	0·0123	15·25	4·78
Aluminium	18·12	2·60	6·97	0·0153	18·98	2·72
Eisen..........	11·93	7·86	1·52	0·0235	29·14	19·17
"	11·93	7·86	1·52	0·0115	14·26	9·38
Nickel........	10·70	8·90	1·20	0·0163	20·22	16·85
"	10·70	8·90	1·20	0·0170	21·09	17·57
Kobalt	6·59	8·60	0·77	0·0950	117·81	153·00
"	6·59	8·60	0·77	0·0370	47·67	59·31

Es ist aus diesem Schema ersichtlich, dass mit wenigen Ausnahmen das Occlusionsvermögen der Metalle für Wasserstoff bei Wiederholung der Versuche mit derselben Probe des Elementes abnimmt. Diese Erscheinung erklärt sich bei den edlen Metallen dadurch, dass dieselben beim Verbrennen des occludirten Wasserstoffes durch Sauerstoff stark erhitzt, geschmolzen und dichter werden; dichtere Elemente aber occludiren nach Graham schlechter als poröse. Bei den unedlen Metallen sollten solche Erscheinungen nicht auftreten, denn beim Verbrennen des occludirten Wasserstoffes im Sauerstoff werden diese Elemente oxydirt, also die Metallatome wieder von einander getrennt und so beim neuen Beladen dem Wasserstoff zugänglich. Dementsprechend sind die beim Nickel und Kupfer gefundenen Resultate je zweier Versuche unter einander ziemlich gleich. Es bleibt aber unerklärlich, wesshalb das Aufnahmevermögen des Eisens und des Kobalts auf die Hälfte und mehr heruntergegangen ist.

[1] Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1883.

Da möglicherweise ein Zusammenhang zwischen der Occlusion und der Polarisation des Wasserstoffes bestehen könnte — das Verhalten von Palladium und Platin weist darauf hin — schien es nicht uninteressant, auch das Verhalten von Kobalt als Kathode im Voltameter zu untersuchen. Überraschenderweise zeigt das Metall, verglichen mit einer ausserhalb des Stromkreises befindlichen Zinkelektrode in Zinksulfatlösung keine Spur von Wasserstoffpolarisation, sobald die ladende Kette geöffnet wurde.

Zum Schluss erlauben wir uns, Herrn Prof. Dr. Skraup für die Bereitwilligkeit und Liebenswürdigkeit, mit welcher er uns bei der vorstehenden Arbeit unterstützte, unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cinchonin

von

Ed. Lippmann und F. Fleissner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

Unter dieser Aufschrift haben wir am Schlusse des Sommersemesters eine vorläufige Mittheilung veröffentlicht,[1] deren Inhalt sich theilweise in einem Widerspruch mit den Mittheilungen von Skraup[2] und Dr. Pum[3] befindet.

Nachdem wir am 18. Juni d. J. unsere ausführliche Arbeit über das Chinin und Isochinin der Akademie übergeben, hat Herr Skraup einige Wochen später unter dem allgemein gehaltenen Titel über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinaalkaloide eine etwas unbestimmt gehaltene Mittheilung veröffentlicht und sich eine Verallgemeinerung unserer beim Chinin gemachten Erfahrungen auf alle im Handel leicht zugänglichen Chinaalkaloide vorbehalten.[4] Auf eine brieflich vorher vorgeschlagene Theilung des Arbeitsgebietes erklärte ich mich gerne bereit, einzugehen, wenn Herr Skraup uns den damaligen Stand seiner Versuche mittheilen wolle. Diesen gewiss annehmbaren Vorschlag hat Herr Skraup aus uns unbekannten Gründen abgelehnt. Seine jüngst veröffentlichten Arbeiten auf diesen Gebieten berechtigen

---

[1] Berichte d. D. Chem. Ges., 24, 2827.

[2] Monatshefte, 1891, Heft 7.

[3] Monatshefte, 1891, Heft 9.

[4] Die letzte Abhandlung von Skraup über die Constitution der Chinaalkaloide, Monatshefte, 1889, enthielt nichts auf diesen Gegenstand Bezügliches.

ihn nicht zur weiteren Bearbeitung desselben. In der ersten Mittheilung[1] wurde jener Verbindungen gedacht, welche Herr Skraup entdeckt und Dr. Pum später beschrieben haben; der Dijodwasserstoffadditionsproducte des Cinchonins und Chinidins, welch erstere wir nach der Ansicht von Dr. Pum übersehen hätten!

Die Existenz solcher Verbindungen müsste eine andere Structurformel obiger Alkaloide zur Folge haben, schloss Skraup, da von einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome, wenn sich zwei Moleküle Jodwasserstoff an den Kohlenstoff anlagern, nicht mehr die Rede sein könne!

Cinchonin gibt mit concentrirter Jodwasserstoffsäure Dichte 1·7—1·8 gekocht, die von uns beschriebene Verbindung mit 3 HJ das Hydrojodcinchonindijodhydrat kleine glänzende hellgelbe Prismen, die bei 230° C. unter Zersetzung, nicht wie irrthümlich früher angegeben wurde, bei 220° C. erweichen. Dieses Jodid, welches Skraup als Dijodwasserstoffcinchoninjodhydrat auffasst, geht mit verdünntem wässrigen Ammon bereits in der Kälte unter Verlust von 2 Molekül JH, die als Jodammonium austreten, in das Hydrojodcinchonin über. Dasselbe stellt kleine weisse Nädelchen vor, die bei 158—160° C. unter Schwärzung schmelzen. Dr. Pum[2] bezweifelt die Reinheit dieser Verbindung auf Grund der von uns veröffentlichten Jodbestimmung, die 1% weniger, als die Theorie erfordert, ergab.

Wir wiederholten die Darstellung dieser Substanz, indem wir das Trijodhydrat, wie oben angegeben, mit Ammon zersetzten, bis die gelben Nadeln verschwunden waren, den ausgeschiedenen weissen Krystallbrei absaugten, etc.

Das so erhaltene Rohproduct ergab weisse Prismen, die bei 158—160° C. schmelzen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol konnte keine Änderung des Schmelzpunktes, wie der Zusammensetzung beobachtet werden. Zur weiteren Reinigung wurde das gutcharakterisirte, in kaltem Wasser schwer lösliche

---

[1] Monatshefte 1891, Heft 9.

[2] Derselbe untersuchte ebenfalls das Verhalten des Cinchonintrijodhydrats gegen Ammon, verwendete aber im Gegensatze zu uns eine alkoholische Ammonlösung, ohne in der ganzen Arbeit die Einwirkung einer wässerigen Lösung zu berücksichtigen, was gewiss befremdend erscheint.

Chlorhydrat aus Wasser umkrystallisirt, mit Ammon zersetzt, um endgiltig aus Weingeist gereinigt zu werden.

Mit verdünnter Jodwasserstoffsäure vereinigt sich dieses Jodid zu einem Trijodid, welches mit dem Hydrojodcinchonindijodhydrat vollkommen identisch ist, bei 230° C. schmilzt, etc. Diese Thatsache spricht gegen die Formel von Skraup $C_{19}H_{22}(HJ)_2N_2OHJ$, da bekanntlich verdünnte Halogensäuren nicht mehr die Fähigkeit besitzen, sich an Kohlenstoff anzulagern.

I. 0·4057 *g* gaben mit Silbernitrat bei Gegenwart von Salpetersäure zersetzt 0·2178 *g* Jodsilber.

II. 0·2772 *g* ebenso behandelt, lieferten 0·149 *g* Jodsilber.

III. 0·205 *g* gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0·4158 *g* Kohlensäure und 0·1073 *g* H_2O.

IV. 0·2168 *g* gaben ebenso behandelt 0·4361 *g* Kohlensäure und 0·1102 *g* Wasser.

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OHJ$
	I.	II.	III.	IV.	
J....	29·01	29·08	—	—	30·08
C....	—	—	55·31	54·85	54·02
H....	—	—	5·81	5·64	5·45

Diese Zahlen beweisen, dass obiges Jodid durch eine kleine, durch Reinigung nicht zu entfernende kohlenstoffreichere Substanz verunreinigt war.

Chloroplatinat. Eine sehr charakteristische Verbindung ist das Chloroplatinat des entsprechenden Chlorhydrat des Hydrojodcinchonins. Dasselbe wurde wiederholt dargestellt und wird in der Form von schönen, orangegelben, kleinen, glänzenden Nadeln erhalten, wenn man eine verdünnte, heisse salzsäurehältige Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so dass die Fällung erst nach einiger Zeit erfolgt. Dieses Salz schliesst jede Verunreinigung durch das später zu erwähnende Dijodhydrat aus, indem dieses letztere unter Bildung von Platinjodid die Lösung sofort braun färbt, welche sehr empfindliche Erscheinung selbst Spuren dieser Verbindung anzeigt.

0·4552 *g* dieser Verbindung hinterliessen geglüht 0·107 *g* Platin.

0·523 *g* gaben verbrannt 0·5234 *g* CO_2 und 0·1415 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OHJ, PtCl_6H_2$
Pt......	23·5	23·38
C......	27·29	27·42
H......	3·0	3·0

Dijodwasserstoffcinchonin.

Unter diesen Namen wurde diese Verbindung flüchtig von Skraup und später ausführlich von Dr. Pum beschrieben. Dieselben erhielten sie durch Digeriren des Trijodids mit alkoholischen Ammon. Als wir diesen Versuch wiederholten, trat Anfangs Lösung ein, später erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Krystallmagma. Die abgesaugten, gewaschenen Krystalle zeigten, nachdem sie aus Weingeist umkrystallisirt waren, den von Dr. Pum angegebenen Schmelzpunkt 187—190° C. Auch Jodbestimmungen bestätigten, dass die Substanz dieselbe Zusammensetzung zeigte, wie das Dijodwasserstoffadditionsproduct des Cinchonins, $C_{19}H_{24}J_2N_2O$.

Indessen konnte folgender Versuch nicht mehr mit der von Skraup gemachten Voraussetzung, dass beide Moleküle Jodwasserstoff an Kohlenstoff gebunden seien, in Einklang gebracht werden. Dieses „Dijodwasserstoffcinchonin" spaltet mit wässriger Ammon in der Kälte das oben beschriebene Monojodhydrat vom Schmelzpunkt 158—160° C. ab. Da nun Verbindungen, wo die Halogensäuren an Kohlenstoff gebunden sind, wie das Bromwasserstoffcinchonin, Chlorwasserstoffcinchonin die Halogensäure an wässriges Ammon nicht abgeben, so konnten in diesem Falle nicht beide Moleküle Jodwasserstoff sondern nur ein Molekül an Kohlenstoff gebunden, gedacht werden. Man konnte allerdings annehmen, dass hier das Monojodwasserstoffcinchoninjodhydrat vorliege, $C_{19}H_{22}HJN_2O + HJ$, allein dann war wieder das Verhalten gegen alkoholisches Ammon schwer zu erklären!

Als nun zufällig beobachtet wurde, dass die Löslichkeit des in Alkohol sehr schwer löslichen Trijodhydrats bei Gegenwart von Monojodhydrat des Cinchonins in diesem Mittel bedeutend zunahm, dass die in der Kälte herausfallende Verbindung weisse Farbe, grosse Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften mit dem Dijodwasserstoffcinchonin zeigte, so wurde supponirt, dass die von Skraup und Dr. Pum dargestellte Verbindung eine molekulare Verbindung des Monojodhydrats mit dem Monojodwasserstoffcinchonindijodhydrat vorstelle, so dass durch Erhitzen äquivalenter Mengen beider Componenten dieselbe Verbindung erhalten werden könne, der dann die rationelle Benennung Dihydrodicinchonindijodhydrat zukommt.

Der Versuch schien zu Gunsten dieser letzten Ansicht[1] zu sprechen, als genau abgewogene Mengen beider Jodide bei Gegenwart von Alkohol bis zur vollkommenen Lösung erhitzt wurden, verschwand rasch das gelbe Trijodid und es schied sich in der Kälte eine in weisse Nadeln krystallisirte Verbindung aus, die das Aussehen des von P. dargestellten „Dijodwasserstoffcinchonins" zeigte. Dieselbe wurde abgesaugt und aus neuen Mengen Alkohol krystallisirt. Die so gereinigte Verbindung zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 187—190° C., die Reaction mit Platinchlorid erwies sich in jeder Beziehung bisher identisch mit dem von Skraup dargestellten Bijodhydrat.

0·3688 *g* lieferten mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat erhitzt, 0·3088 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{38}H_{48}N_4O_2J_4$
J	45·66	46·18

---

[1] Bedenkt man die basische Natur des Monojodhydrats, so kann dieser Vorgang auch durch Abgabe von Jodwasserstoff von Seite des Hydrojodcinchonindijodhydrats an die erstere Verbindung erklärt werden.

$$C_{19}H_{22}HJN_2O + 2HJ + C_{19}H_{22}HJN_2O = 2\,C_{19}H_{22}HJN_2OHJ.$$

Auch diese Reaction wäre für die Annahme der Existenz eines $C_{19}H_{22}(HJ)_2N_2O$ ungünstig, da man es hier nur mit einer sehr verdünnten Säure zu thun hat, der bekanntlich das Vermögen, sich an den Kohlenstoff anzulagern, abgeht.

Was das Verhalten dieser Verbindung gegen Säuren betrifft, so hat Herr P. in alkoholischer Lösung mit titrirten Säuren die von ihm beschriebenen neutralen Salze erhalten. Kocht man hingegen das „Dijodwasserstoffcinchonin" mit verdünnter überschüssiger Essig- oder Salpetersäure kurze Zeit, so erhält man das Trijodhydrat, welches durch seinen Schmelzpunkt wie seinen hohen Jodgehalt agnoscirt wurde, wie eine an Jod ärmere Verbindung, welche wahrscheinlich das Monojodhydrat, in noch nicht ganz reinem Zustand, vorstellt. Die Untersuchung über diese Spaltung, die zur Bestätigung unserer Ansicht dient, soll in grösserem Massstabe durchgeführt, ebenso sollen andere Bijodhydrate, wie z. B. das des Conchinins, in dieser Richtung näher untersucht werden.

Das Verhalten von Chinidin und Chinin gegen Jodwasserstoff

von

A. Schubert und **Zd. H. Skraup.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Wiederholt ist die Veränderung untersucht worden, welche die Chinaalkaloide durch die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure erleiden. Es hat sich herausgestellt, dass unter passenden Bedingungen die Alkaloide ein Molekül der genannten Agentien additionell aufnehmen und in gesättigtere chlor-, beziehlich bromhaltige Basen übergeben.

Da Comstock und Königs nachgewiesen haben, dass diese Basen schon bei niedrigen Temperaturen dargestellt und unter Abspaltung von Halogenwasserstoff theilweise in die ursprünglichen Alkaloide übergeführt werden können, ist ihre Constitution der der natürlichen Alkaloide gewiss sehr ähnlich. Untersuchungen solcher gesättigterer Basen können desshalb auch für die Kenntniss ihrer Muttersubstanzen werthvoll sein, insbesondere, wenn es gelingt, das Halogen durch irgend eine Atomgruppe zu ersetzen, und man die Spaltungsproducte solch eines Derivates mit den Spaltungskörpern vergleicht, welches die Muttersubstanzen geben.

Da ein solcher Austausch des Halogens bei den Chlor- und Bromderivaten bisher nicht gelungen ist und möglicherweise bei Jodderivaten leichter erfolgt, sind im hiesigen Institute die bisher nicht bekannten Jodwasserstoffadditionsproducte der leichter zugänglichen Chinaalkaloide dargestellt worden. Wir theilen in dieser Mittheilung die Erfahrungen mit, die wir beim Chinidin

und Chinin gemacht haben, und schicken unseren Angaben folgende Bemerkung voraus.

Gleichzeitig mit einer vorläufigen Mittheilung über dieses Thema ist von den Herren Lippmann und Fleissner eine Mittheilung über die gleichen Versuche mit dem Chinin,[1] und einige Wochen später eine zweite, das Cinchonin [2] betreffend, erschienen.

G. Pum [3] hat kürzlich gezeigt, dass die von den genannten Autoren über das Cinchonin gemachten Angaben in dem wesentlichsten Theile unrichtig sind, da sie ganz übersehen haben, dass constitutiv nicht 1, sondern 2 Mol. HJ addirt werden; zu demselben Schlusse sind wir beim Chinin gekommen, wie im experimentellen Theile erwähnt werden soll.[4]

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinidin.

Wird wasserfreies Chinidin[5] mit concentrirter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 erwärmt, die vorher durch Erwärmen mit gelbem Phosphor entfärbt wurde, so löst es sich unter Dunkelgelbfärbung leicht auf und scheidet, nach mehrstündigem Erhitzen in die Kälte gestellt, rothgelbe Tafeln ab, die meist ein Gemenge einer in Kalilauge nicht und einer zweiten in Kalilauge leicht löslichen Substanz sind. Letztere entsteht, wie specielle Versuche nach Zeisel gezeigt haben, unter Abspaltung von Jodmethyl. Eine Trennung, die auf dem verschiedenen Verhalten gegen Alkalien beruht, ist sehr schwierig, da einmal bei derselben Abspaltung von Jodwasserstoff schwer zu vermeiden ist, und weil weiter die kalilaugelösliche Substanz unter Umständen die zweite

---

[1] Monatshefte für Chemie, XII, Juliheft, 327.

[2] Berl. Ber., 24, 2827.

[3] Monatshefte für Chemie, XII, November, 582.

[4] Die hier beschriebenen Versuche sind bis auf geringfügige Details vor den Ferien abgeschlossen und von Schubert in einer der Universität Basel im Juli vorgelegten Inauguraldissertation schon beschrieben gewesen. Wir kommen jetzt erst dazu, sie ausführlich zu veröffentlichen, weil wir, nachdem uns im Laufe der Ferien die Arbeit der Herren Lippmann und Fleissner bekannt wurde, versucht haben zu erfahren, wo der Grund der verschiedenen Beobachtungen liegt, was uns aber nicht gelungen ist.

[5] Das zu diesen Versuchen verwendete Sulfat erwies sich durch die Jodkaliumprobe als rein.

sonst unlösliche mit in Lösung zieht. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist eine Trennung möglich, doch sehr umständlich, weil die Löslichkeitverhältnisse wenig abweichen und beim Aufarbeiten der Mutterlaugen grosse Verluste unvermeidlich sind.

Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen kann man aber nach Gefallen entweder die eine oder die andere Substanz darstellen.

Ausschliesslich die in Kalilauge unlösliche Substanz entsteht, wenn die durch gelindes Erwärmen bewirkte Lösung von Chinidin in der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·96 sofort abgekühlt und im Dunkeln sich selbst überlassen wird. Nach ein bis zwei Tagen sind grosse gelbe Tafeln ausgefallen, deren Menge sich nach weiteren ein bis zwei Tagen nicht mehr vermehrt. Aus sechs Theilen Chinidin erhält man so 7—8 Theile des Salzes, das mit absolutem Alkohol gewaschen und durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus 50%igem Alkohol völlig rein erhalten wird.

Ausschliesslich die in Kalilauge leicht lösliche Verbindung entsteht, wenn man unter Beibehaltung der angegebenen Verhältnisse etwa 3 Stunden im Wasserbad erhitzt.

Die Verbindung ist nach dem Erkalten zum grössten Theile ausgefallen, beim theilweisen Abdestilliren der Mutterlauge im Vacuum fällt ein weiterer Theil aus. Die Ausbeute ist dann fast quantitativ. Die Substanz krystallisirt häufig in eben denselben grossen Tafeln wie die alkaliunlösliche, mitunter aber auch, besonders aus concentrirterer Lösung, in Nadeln. Sie wird zur Reindarstellung ebenso behandelt wie die früher erwähnte.

Die beiden erwähnten Substanzen enthalten direct auskrystallisirt unter allen Umständen eine jodärmere Verbindung, wahrscheinlich saures jodwasserstoffsaures Chinidin beigemengt, welches in Jodwasserstoffsäure schwer löslich ist, das beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol aber entfernt wird.[1] Das in Kalilauge unlösliche Salz schmilzt bei 230°.

---

[1] Beide sind in absolutem Alkohol sehr schwer, noch schwerer in Wasser, nicht in Äther, aber relativ leicht in 50%igem Alkohol löslich, zumal in der Hitze.

Zur Analyse wurde das Salz im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet.

1. 0·1501 *g* gaben 0·1856 *g* CO_2 und 0·0532 *g* H_2O.
2. 0·2820 *g* gaben 0·2800 *g* AgJ.
3. 0·1690 *g* gaben 0·2076 *g* CO_2 und 0·0576 *g* H_2O.
4. 0·2144 *g* gaben 0·2130 *g* AgJ.

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$
	1.	2.	3.	4.	
C	33·72	—	33·56	—	33·90
H	3·94	—	3·79	—	3·51
J	—	53·71	—	53·71	53·81

Analyse 1 und 2 ist mit einem durch Erhitzen, Analyse 3 und 4 mit einem in der Kälte ausgefallenen Product ausgeführt.

Das in Kalilauge lösliche Salz unterscheidet sich von dem in Kalilauge unlöslichen, abgesehen von der Zusammensetzung, im Wesentlichen bloss im Schmelzpunkt, der nicht scharf bei 252° liegt.

Die folgenden Analysen sind mit wiederholt umkrystallisirten Präparaten getrennter Darstellungen, und zwar mit den schwerlöslichen Fractionen, sowie mit solchen aus den alkoholischen und den sauren Mutterlaugen ausgeführt. Die Salze wurden im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet.

1. 0·1578 *g* gaben 0·1906 *g* CO_2 und 0·0563 *g* H_2O.
2. 0·1865 *g* gaben 0·2278 *g* CO_2 und 0·0661 *g* H_2O.
3. 0·1758 *g* gaben 0·2133 *g* CO_2 und 0·0659 *g* H_2O.
4. 0·1937 *g* gaben 0·1915 *g* AgJ.
5. 0·2201 *g* gaben 0·2210 *g* AgJ.
6. 0·1882 *g* verbrauchten 8·15 *cm*³ $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$.
7. 0·2013 *g* gaben 0·2009 *g* AgJ.
8. 0·2110 *g* gaben 0·2112 *g* AgJ.

	Gefunden							
	1	2	3	4	5	6	7	8
C	33·58	33·31	33·09	—	—	—	—	—
H	3·97	3·93	4·17	—	—	—	—	—
J	—	—	—	53·56	54·40	54·80	54·07	54·23

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$
C	32·85
H	3·60
J	54·90

Der Jodgehalt ist bei beiden Verbindungen constant zu niedrig, der Kohlenstoffgehalt dafür zu hoch gefunden worden, doch kann trotzdem über die Zusammensetzung des Salzes kein Zweifel obwalten. Beide entstehen aus dem Chinidin unter Aufnahme von 3 Mol. JH, die in Kalilauge lösliche, unter gleichzeitiger Abspaltung von Methyl, beide sind in ihrer Zusammensetzung den durch Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure dargestellten additionellen Verbindungen analog.

Sie unterscheiden sich aber von letzteren dadurch, dass sie mit Alkalien oder Ammoniak in der Kälte, aber auch bei gelindem Erwärmen zerlegt, derart Basen liefern, dass bloss 1 Mol. Jodwasserstoff abgespalten wird und 2 Mol. in fester Verbindung bleiben, während bei den Chlor- und Bromverbindungen der Chinaalkaloide gerade das Umgekehrte der Fall ist.

Am leichtesten entstehen die Basen, wenn die feingeriebenen Salze in Alkohol suspendirt und ungefähr die berechnete Menge alkoholisches Ammoniak zugeführt wird. Nach einigem Stehen unter zeitweiligem Schütteln ist das gelbe Salzpulver verschwunden und in Lösung gegangen. Bei weiterem Schütteln scheiden sich weisse Nädelchen ab, die sich in kurzer Zeit stark vermehren, bis schliesslich der ganze Kolbeninhalt völlig weiss und dickbreiig geworden ist. Durch Waschen mit absolutem Alkohol, in welchem die Basen sehr schwer löslich sind, kann das gebildete Jodammonium entfernt werden, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Basen rein.

In den jodammoniumhaltigen Mutterlaugen der alkaliunlöslichen Verbindung ist eine in Alkohol leicht lösliche Base vorhanden, die auf Zusatz von Wasser ausfällt und ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat gibt, während das alkoholunlösliche Hauptproduct ein schwer lösliches Chlorhydrat bildet. Da die Lösungen aber immer beim Stehen immer wieder das schwer lösliche Chlorhydrat der alkoholschwerlöslichen Base abschieden, war eine genaue Untersuchung des Nebenproductes unmöglich.

Die aus den salzartigen Verbindungen $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ und $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$ abgeschiedenen Basen haben die Zusammensetzung $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ und $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2$, sie sind also additionelle Verbindungen von 2 Mol. Jodwasserstoff. Sie sind beide in Wasser so gut wie nicht, sehr schwer in absolutem Alkohol,

relativ leicht in 50%igen Alkohol, besonders in der Hitze löslich, die methylärmeren auch in Kalilauge und stark überschüssigem Ammoniak mit gelber Farbe. Die verdünnte alkoholische Mutterlauge, sehr vorsichtig eingedunstet, liefert neue und mit den früheren Krystallisationen identische Fractionen.

Die Verbindung $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ schmilzt bei 218—220° und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei etwa 228°, die kalilaugelösliche nahezu bei derselben Temperatur. Am Lichte bräunen sie sich, die kalilaugelösliche Verbindung leichter als die kalilaugeunlösliche.

Die Basen wurden vor der Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Beide gaben, mit mehr Chlorwasser geschüttelt als zur Bindung des erstabgeschiedenen Jods nothwendig ist und vorsichtig mit Ammoniak versetzt, die dem Chinidin eigenthümliche Grünfärbung.

Base $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2$ (Dihydrojodchinidin).

1. 0·1773 *g* gaben 0·2665 *g* CO_2 und 0·0706 *g* H_2O.
2. 0·1545 *g* gaben 0·2326 *g* CO_2 und 0·0669 *g* H_2O.
3. 0·1707 *g* gaben 0·2578 *g* CO_2 und 0·0730 *g* H_2O.
4. 0·1284 *g* gaben 0·1035 *g* AgJ.
5. 0·2168 *g* gaben 0·1738 *g* AgJ.

	Gefunden					Berechnet für $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$
	1	2	3	4	5	
C	40·99	41·05	41·19	—	—	41·39
H	4·42	4·81	4·75	—		4·48
J	—	—	—	43·64	43·43	43·77

Base $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2J_3$ (Dihydrojodapochinidin).

1. 0·1620 *g* gaben 0·2385 *g* CO_2 und 0·0627 *g* H_2O.
2. 0·1581 *g* gaben 0·2377 *g* CO_2 und 0·0693 *g* H_2O.
3. 0·1774 *g* gaben 0·2641 *g* CO_2 und 0·0726 *g* H_2O.
4. 0·2003 *g* gaben 0·1631 *g* AgJ.
5. 0·2260 *g* gaben 0·1824 *g* AgJ.
6. 0·2050 *g* gaben 0·1644 *g* AgJ.
7. 0·2673 *g* gaben 0·2143 *g* AgJ.
8. 0·2095 *g* gaben 0·1692 *g* AgJ.
9. 0·2815 *g* gaben 0·1859 *g* AgJ.

	Gefunden								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ...	40·15	41·00	40·60	—	—	—	—	—	—
H ...	4·30	4·80	4·55	—	—	—	—	—	—
J ...	—	—	—	44·11	43·73	43·45	43·43	43·75	43·50

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2$
C	40·29
H	4·24
J	44·85

Die letztangeführten Analysen haben, trotzdem verschiedene Fractionen verwendet wurden und die Basen oft drei- bis viermal aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wurden, im Kohlenstoff zu hohe und im Jod zu niedrige Zahlen ergeben, was auf eine Zersetzung der Base beim Umkrystallisiren schliessen lässt. Für solche spricht auch, dass die verdünnt alkoholischen Mutterlaugen nach der Concentration fast immer freie Jodwasserstoffsäure enthalten.

Salze der Base $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ (Dihydrojodchinidin) Oxalat. Wird die Base in Alkohol gelöst und mit der für 1, bezüglich $^1/_2$ Molekül berechneten Menge alkoholischer Oxalsäurelösung vermischt, so fällt in beiden Fällen nach einigem Stehen reichlich ein gelbes Krystallpulver aus, bestehend aus mikroskopischen Nädelchen, das durch Waschen mit verdünntem Weingeist von der meist gefärbten Mutterlauge befreit werden kann.

Die Substanz ist in beiden Fällen im Aussehen, Löslichkeit und Zusammensetzung gleich und das neutrale Oxalat.

1. 0·1829 *g* gaben 0·1453 *g* AgJ.
2. 0·2000 *g* gaben 0·1502 *g* AgJ.

	Gefunden		Berechnet für	
	1	2	$(C_{21}H_{26}N_2O_2J_2)_2C_2H_2O_4$	$(C_{20}H_{26}N_2O_2J_2)\,C_2H_2O_4$
J......	40·70	40·67	40·64	37·91

Die Base vermag deshalb „saure“ Salze nicht zu liefern.

Chlorhydrat. Wird die in verdünntem Alkohol suspendirte Base mit verdünnter Salzsäure versetzt, so geht bei gelindem

Erhitzen alles in Lösung und nach dem Erkalten scheiden sich schwefelgelbe Krystallkörner ab, die in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich sind.

0·2196 *g* gaben 0·2126 *g* AgCl+AgJ und dann noch 0·0012 *g* Silberasche die erste Menge gab 0·1116 *g* Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2HCl$
Cl..........	5·40	5·76
J	40·96	41·20

Da auch das Chlor des Salzes leicht mit Silbersalz reagirt, ist sicher, dass keine Umlagerung eingetreten ist und die isomere Verbindung $(C_{20}H_{26}N_2ClJ)HJ$ nicht vorliegen kann.

Salze der Base $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2$.

Das Chlorhydrat wird wie oben erwähnt dargestellt und krystallisirt in lichtgelben Nadeln.

0·1663 *g* gaben 0·2294 *g* CO_2 und 0·0654 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2$, HCl
C	37·67	37·84
H	4·37	4·15

Nitrat. Es bildet, ähnlich wie das Chlorhydrat dargestellt, grosse gelbe Krystallkörner.

0·1800 *g* exsiccatortockener Substanz gaben 0·2386 *g* CO_2 und 0·0709 *g* H_2O.
0·2075 *g* exsiccatortrockene Substanz gaben 0·1375 *g* AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2.HNO_3$
C	36·15	36·15
H	4·37	3·97
J.	35·99	40·38

Trotzdem weder beim Umkrystallisiren noch bei der Darstellung Abspaltung von freiem Jod wahrzunehmen war, muss eine solche, wie aus dem zu geringen Jodgehalt hervorgeht, eingetreten sein.

Einwirkung von Silbernitrat auf die jodhaltigen Basen aus Chinidin.

Die verdünnt alkoholische Lösung der zwei beschriebenen jodhältigen Basen setzt sich mit der für 2 Mol. berechneten Menge von Silbernitrat schon bei gelindem Erwärmen glatt um. Das wasserklare Filtrat vom Jodsilber enthält Basen, die durch Abspaltung von 2 Mol. Jodwasserstoff entstanden sind; sie wurden nach Zusatz von Soda in Äther aufgenommen, dem Äther durch Schütteln mit Schwefelsäure wieder entzogen, die saure Lösung fractionell mit Sodalösung, die rein weiss ausfallenden Theile dann fractionell mit Platinchlorid gefällt. Alle Versuche, krystallisirte Salze darzustellen, sind bisher gescheitert und können wir desshalb nicht angeben, ob regenerirtes Chinidin oder isomere Basen vorliegen. Nach den Erfahrungen, die wir unter ähnlichen Bedingungen beim Chinin gemacht haben, zweifeln wir aber nicht, dass ein schwer zu entwirrendes Gemisch isomerer Substanzen vorliegt. Entscheidende Versuche sind im Gange.

Base aus $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$.

Sie besitzt nach Analyse des Platinsalzes die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2$, ist also dem Chinidin isomer. Die sauren Lösungen fluoresciren blau und geben mit Chlor und NH_3 grüne Färbung. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Base liegt bei 78—79°.

0·1554 *g* des Chlorplatinates bei 110° getrocknet gaben 0·1873 *g* CO_2, 0·0577 *g* H_2O und 0·0408 *g* Pt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2H_2PtCl_6$
C	32·87	32·74
H	4·12	3·77
Pt	26·26	26·74

Base aus $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$.

Sie hat nach Analyse des Platinsalzes die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O_2$. Die saure Lösung fluorescirt äusserst schwach grünlich und gibt mit Chlor und Ammoniak grüne Färbung. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Verbindung liegt bei 157°.

0·1764 *g* des Chlorplatinats bei 110° getrocknet gaben 0·2004 *g* CO_2, 0·0581 *g* H_2O und 0·0455 *g* Pt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2$
C	32·07	31·71
H	3·78	3·34
Pt	26·70	27·00

Erhitzen des in Kalilauge löslichen Salzes $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_2$ mit Anilin.

Wird das Salz mit der dreifachen Menge Anilin verrieben, so löst es sich bald auf. Beim Erwärmen der gelblichen Lösung tritt, gleichgiltig ob längere Zeit auf 100° oder kürzere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt wird, Braunfärbung ein. Die erhitzte Masse ist ein Gemenge des beschriebenen Dihydrojodides $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_2$, einer zweiten amorphen jodhaltigen Base und nach längerem Erhitzen einer jodfreien Base $C_{19}H_{22}N_2O_2$.

Wird nach kurzem Erwärmen auf 100° der Überschuss von Anilin durch Wasserdampf entfernt, so bleibt im Kolben neben einer sauren wässerigen Flüssigkeit ein Öl zurück, das mitunter von selbst, in der Regel erst beim Anrühren mit Alkohol weisse Krystalle abscheidet, die aus verdünntem Alkohol in rein weisser Farbe und auch von etwas anderem Aussehen als das stets gelblich erhaltene Dihydrojodid $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_2$ krystallisiren. Wie die Analyse und ihr sonstiges Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure etc. zeigen, sind aber beide Körper identisch.

0·1236 *g* der exsiccatortrockenen Verbindung gaben 0·1824 *g* CO_2 und 0·0505 *g* H_2O.

0·1830 *g* der exsiccatortrockenen Verbindung gaben 0·1463 *g* J.[1]

0·1158 *g* exsiccatortrockene Verbindung gaben 5·6 *cm*³ N bei 26·5° C. und 730 *mm* Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_2$
C	40·25	40·28
H	4·54	4·24
J	43·31	44·88
N	5·15	4·95

[1] Zur Jodbestimmung wurde wegen Mangel an Material die aus den Mutterlaugen gewonnene Substanz, die sich beim Trocknen bräunlich gefärbt hatte, verwendet.

Bei längerem Erhitzen mit Anilin (bis 6 Stunden) im Wasserbad fällt die Base $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_2$ nicht mehr aus.

Das ausgefallene Öl krystallisirt dann unter keiner Bedingung. Wird mit kohlensaurem Natron zersetzt und mit Äther geschüttelt, so löst sich alles auf und beim Schütteln der ätherischen Lösung mit wenig Salzsäure fällt nur eine kleine Menge des früher beschriebenen Salzes $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_2HCl$ aus. Wird nun dem Äther durch Schütteln mit überschüssiger Salzsäure die aufgenommene Base (Hauptmenge) entzogen und die salzsaure Lösung fractionell mit kohlensaurem Natron gefällt, so erhält man die ersten Niederschläge dunkel, die späteren reingelb und jodfrei; sie haben die grösste Ähnlichkeit mit der früher erwähnten amorphen Base $C_{19}H_{22}N_2O_2$.

Aus dem reinsten Antheile wurde durch fractionelles Fällen mit Platinchlorid das Platinsalz dargestellt.

0·1557 *g* der bei 100° getrockneten, sich hiebei graubraun färbenden Verbindung gaben 0·1791 *g* CO_2, 0·0340 *g* H_2O und 0·0405 *g* Pt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2 . H_2PtCl_6$
C	31·37	31·71
H	3·85	3·34
Pt	26·01	27·00

Die wässerigen Flüssigkeiten, die beim Abdestilliren des Anilins mit Wasserdämpfen über der öligen Flüssigkeit blieben, enthielten vorwiegend jodwasserstoffsaures Anilin und das Salz einer ätherunlöslichen jodhältigen amorphen Base.

Ein Ersatz des Jodes durch einen Anilinrest ist demnach nicht gelungen.

Um festzustellen, ob die bei niederen Temperaturen entstandenen additionellen Verbindungen bei höherer Temperatur sich umlagern, haben wir die

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Salz $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$

untersucht. 5 *g* dieses wurden mit 50 *g* Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·96 und 2 *g* amorphen Phosphor 5 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr im oberen

Theil Phosphoniumjodid, im unteren neben wenig unverändertem Phosphor ein schön gelbes Krystallpulver. Letzteres wurde abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln erhalten, die bei 250—251° schmolzen.

0·1674 *g* gaben 0·2017 *g* CO_2 und 0·0614 *g* H_2O.
0·2497 *g* gaben 0·2533 *g* AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$
C	32·86	32·55
H	4·07	3·61
J	54·96	54·90

Die aus diesem Salze mit alkoholischem Ammoniak abgeschiedene Base ist in Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 218—220°.

Sowohl das Salz als die diesem zu Grunde liegende Base zeigen demnach im Schmelzpunkt keinen Unterschied von dem Ausgangsmateriale, was darauf schliessen lässt, dass eine Umlagerung nicht eingetreten ist.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 auf Chinin.

Das zu diesen Versuchen verwendete wasserfreie Chinin erhält man am einfachsten derart, dass käufliches Sulfat mit Wasser zu einem dünnen Brei gerührt und mit überschüssigem Ammoniak vermischt wird. Nach etwa eintägigem Stehen ist in der Regel das ganze Salz zerlegt.[1] Die mit Wasser sorgfältig gewaschene Base wird zunächst auf porösen Ziegeln, dann einige Stunden bei etwa 40—50°, dann erst bei 120° getrocknet. Unter diesen Umständen erhält man ein feines, leicht zerreibliches Pulver, während die Masse fest zusammenbackt, wenn man direct bei höherer Temperatur trocknet. Die Jodwasserstoffsäure ist wie bei den Versuchen mit Chinidin durch Erwärmen mit gelbem Phosphor entfärbt worden.

[1] In derselben Weise kann man aus dem Chinidinsulfat die freie Base abscheiden.

Wird Chinin mit der zehnfachen Menge der Säure vom spec. Gew. 1·7 übergossen, so löst sich beim Umschütteln unter Selbsterwärmung alles leicht auf. Die röthlichgelbe Flüssigkeit scheidet, im Wasserbade erhitzt, bald ein gelbes Krystallmehl ab, dessen Menge nach 1—1$^1/_2$ stündigem Erhitzen sich nicht mehr vermehrt. Von den Krystallen wird dann abgesaugt und die Krystalle durch Waschen mit starkem Alkohol von der anhängenden Jodwasserstoffsäure befreit, damit beim Trocknen nicht Dunkelfärbung eintritt.

Die abgesaugten sauren Mutterlaugen, im Vacuum abdestillirt, scheiden neue Krystallisationen ab.

Im Durchschnitt geben 20 Theile Chinin 30 Theile der ersten und dann noch etwa 5 Theile der folgenden Krystallisationen.

Die gelbe Verbindung ist in Wasser auch beim Kochen nur sehr schwer, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Äther und Alkalien, ziemlich leicht in heissem 50$^0/_0$igen Alkohol löslich, aus welchem sie beim Erkalten grösstentheils auskrystallisirt. Auch aus heissem Aceton kann sie umkrystallisirt werden.

Im reinsten Zustand bildet sie hellgelbe unregelmässige Krystalle von undeutlich tafelförmigem Aussehen. Beim Erhitzen tritt allmälig Bräunung, bei 228—230° Schmelzen unter starker Gasentwicklung ein.

Erhitzt man Chinin ebensolange als erwähnt mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·9, so entsteht dasselbe Product, neben demselben aber noch eine in Kalilauge löslicheVerbindung, die in Alkohol viel leichter löslich, beim Umkrystallisiren desshalb in die Mutterlauge übergeht.

Zur Analyse wurde im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet. Ein irgend erheblicher Gewichtsverlust war dabei nicht zu beobachten.

1. 0·1436 *g* gaben 0·1802 *g* CO_2 und 0·0523 *g* H_2O.
2. 0·1628 *g* gaben 0·2027 *g* CO_2 und 0·0536 *g* H_2O.
3. 0·2335 *g* gaben 0·2297 *g* AgJ.
4. 0·1930 *g* gaben 0·1909 *g* AgJ.
5. 0·2063 *g* gaben 0·2040 *g* AgJ.
6. 0·2319 *g* gaben 0·2305 *g* AgJ.

	Gefunden						Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$
	1	2	3	4	5	6	
C....	34·22	33·96	—	—	—	—	33·91
H....	4·04	3·65	—	—	—	—	3·81
J....	—	—	53·64	53·59	53·52	53·85	53·79

Die Jodbestimmungen geschahen derart, dass die feingeriebene Substanz mit wenig lauem Wasser, dann mit überschüssiger Silbernitratlösung übergossen, verdünnte Salpetersäure hinzugefügt und dann unter Umrühren erwärmt wurde, bis alles Trijodid verschwunden war. Die Flüssigkeit wurde noch etwa eine Stunde bis zur vollständigen Klärung am Wasserbad erhitzt und dann noch heiss mit schwefliger Säure vermischt. Nach etwa einstündigem Stehen wurde filtrirt. Mitunter schied sich nach dem Zusatz von schwefliger Säure aus der Flüssigkeit metallisches Silber ab, welches durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht wurde. Specielle Versuche ergaben, dass man in dieser einfachen Weise dieselben Zahlen erhält, als beim Glühen mit chlorfreiem Kalk.[1] Die erhaltene Verbindung ist nach ihrer Zusammensetzung den durch Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Chinin erhaltenen Substanzen ganz analog.

Wird das feingepulverte gelbe Salz mit dem doppelten Gewicht absoluten Alkoholes übergossen und auf je 1 Molekül desselben etwas mehr als 2 Moleküle Ammoniak in alkoholischer Lösung zugefügt, so löst sich das Salz beim Schütteln leicht auf und die anfänglich dunkelgelbe Lösung wird nach kurzer Zeit lichtgelb. Auf Zusatz von Wasser fällt ein nahezu weisses Harz aus, das nach kurzer Zeit erstarrt. Wird umgekehrt in Wasser eingetragen, so erhält man eine flockige Abscheidung. Wird von dem Ausgefallenen rasch filtrirt, so scheiden sich mitunter nach längerem Stehen feine seidenweiche Nadeln ab, die jodhaltig sind, in Folge dessen mit der Hauptfällung identisch sein dürften. Versuche, durch passende Änderung der Bedingungen grössere Mengen der Nadeln zu erhalten, sind ohne Erfolg geblieben.

---

[1] In derselben Art sind die beim „Chinidin" mitgetheilten Jodbestimmungen ausgeführt.

Die Base ist behufs Analyse über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet worden.

1. 0·1670 *g* gaben 0·3216 *g* CO_2 und 0·0849 *g* H_2O.
2. 0·1510 *g* gaben 0·0831 *g* AgJ.
3. 0·2050 *g* gaben 0·1130 *g* AgJ.
4. 0·2310 *g* gaben 0·1179 *g* AgJ.
5. 0·2187 *g* gaben 0·1134 *g* AgJ.
6. 0·2276 *g* gaben 0·1309 *g* AgJ.
7. 0·2427 *g* gaben 0·1301 *g* AgJ.

	Gefunden						
	1	2	3	4	5	6	7
C	52·52	—	—	—	—	—	—
H	5·53	—	—	—	—	—	—
J	—	29·81	29·86	27·65	28·90	31·16	29·04

	Berechnet für $C_{20}H_{25}N_2O_2J$	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$
C	53·14	41·39
H	5·54	4·48
J	28·03	41·37

Die ausgeführten Analysen mit Material getrennter Darstellung und mit verschiedenen Fractionen entsprechen am besten der Formel $C_{20}H_{25}N_2O_2J$, sie weichen aber doch nicht unwesentlich ab. Dies war auch dann wahrzunehmen, als für die Darstellung der Base das gelbe Additionsproduct jedesmal durch Analysen controllirt wurde und scharfe Zahlen gab.

Dies war nach den Erfahrungen, die bisher bei der Addition von Chlor- und Bromwasserstoffsäure an Chinin gemacht wurden, unverständlich, da die vorher beschriebenen Versuche mit dem Chinidin damals noch nicht ausgeführt waren, deren Resultate und später zu beschreibende Versuche machten es aber endlich zweifellos, dass die jodhaltige Base ein Gemenge zweier Substanzen, und zwar von überwiegend $C_{20}H_{25}N_2O_2J$ und wenig $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$, und dass demzufolge auch das ursprüngliche gelbe Additionsproduct ein Gemenge zweier Salze $C_{20}H_{25}N_2O_2J+2HJ$ und $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2+HJ$ ist.

Die Base, frisch gefällt, ist rein weiss, in absolutem Alkohol leicht, in verdünntem schwierig, schwer in Äther löslich. Beim

Verdunsten der Lösungen sind hie und da Spuren von Krystallisation wahrzunehmen gewesen. Die Base schmilzt unter Bräunung bei 155—160°, ihre Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt deutlich blau und liefert mit Chlorwasser versetzt anfangs eine braune Fällung, die bei erneuertem Zusatz von Chlorwasser entfärbt und endlich gelöst wird. Auf Zusatz von Ammoniak tritt dann bräunlichgelbe Fällung, nicht aber die Grünfärbung wie beim Chinin auf. Diese wird aber hervorgebracht, wenn die Base mit Chlorwasser geschüttelt, dann verdünnte Schwefelsäure und schliesslich Ammoniak zugefügt wird.

Lippmann und Fleissner[1] haben die Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ durch Umkrystallisiren nicht gereinigt, in Folge dessen auch einen weniger glatten Schmelzpunkt gefunden.

Mit der aus dem Salz durch Ammoniak abgeschiedenen Base haben sie bloss eine Jodbestimmung ausgeführt, und es ist ihnen desshalb entgangen, dass die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure nicht so glatt verlauft wie sie annehmen.

Die von den genannten Autoren beschriebene Reinigung der Base, d. i. Fällung der Benzollösung durch Ligroin, hat uns kein krystallisirtes Product geliefert und die verschiedenen Fällungen schmolzen viel niedriger wie die durch Ammoniak ausgefällte Substanz.

Der allgemein anwendbare Weg, schwer trennbare Basen durch Verwandlung in Salze zu scheiden und rein zu erhalten, erwies sich unausführbar. Erstens krystallisiren die meisten Salze sehr schwierig, und nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen konnten wir das Oxalat und das Nitrat krystallisirt erhalten.

Das erste fällt auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure zur ätherischen Lösung der Base (Jodgehalt 28·92%) als Krystallpulver aus, das aus sehr verdünntem Alkohol mehrfach umkrystallisirt gelbliche mikroskopische Prismen bildet.

Die im Exsiccator getrocknete Substanz wurde analysirt.

0·1675 *g* gaben 0·0940 *g* AgJ.
0·1398 *g* gaben 0·2255 *g* CO_2 und 0·0575 *g* H_2O.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XII, 327.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}JN_2O_2H_2C_2O_4$
C	43·98	48·70
H	4·57	4·98
J	30·32	23·43

Das Salz ist daher reicher an Jod, ärmer an Kohlenstoff wie das zu vermuthende Oxalat und passen die Zahlen noch am ehesten für die complicirte Verbindung $[(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2(HJ)_3]_2 + 3C_2H_2O_4$.

Die aus dem Oxalat mit NH_3 abgeschiedene Base ist wieder viel ärmer an Jod.

0·1534 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·0740 *g* AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}JN_2O_2$
J	26·06	28·03

Es ist daher zweifellos, dass schon beim Umkrystallisiren aus der Base Jodwasserstoff ausgetreten ist und sich als Säure angelagert hat. Damit steht im Einklang, dass durch fortgesetzte Krystallisation der im Äther verbliebenen Antheile ein ganz jodfreies Salz zu erhalten war.

Das Nitrat entsteht leicht, wenn die mit Wasser verriebene Base (31% Jod) mit Alkohol und etwa $1^1/_2$ Molekül verdünnter Salpeters. angerührt wird, als bald erstarrendes Harz. Es lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Das gelbe, in dicken Prismen krystallisirende Salz stieg nach jedesmaliger Krystallisation constant (etwa sechsmal) im Schmelzpunkt und auch im Jodgehalt. Als endlich der Schmelzpunkt constant geworden war (216—217°), hatte es genau die Zusammensetzung der Verbindung $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2 . HNO_3$, die man aus einem Gemisch von $C_{20}H_{25}JN_2O_2$ und $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2$ erwarten konnte.

0·1879 *g* lufttrocken gaben 0·2570 *g* CO_2 und 0·0644 *g* H_2O.
0·2140 *g* lufttrocken gaben 0·1583 *g* AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2 . HNO_3$
C	37·33	37·32
H	3·80	4·19
J	40·02	39·50

Und trotzdem liegt die Sache anders. Mit Ammoniak zersetzt gab das Nitrat eine Base, die im Vacuum getrocknet einen sehr geringen Jodgehalt zeigte.

0·2174 *g* gaben 0·0573 *g* AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}JN_2O_2$
J..........	13·18	28·03

Der zersetzende Einfluss des Umkrystallisirens liess sich direct dadurch nachweisen, dass aus den Mutterlaugen des Nitrates in bemerkenswerther Menge eine jodfreie Base isolirt werden konnte, die weder mit Chinin noch mit dem von Lippmann und Fleissner beschriebenen Isochinin identisch ist und über die bei einer anderen Gelegenheit berichtet wird.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·96.

Wird Chinin mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 länger als früher beschrieben oder mit concentrirterer Jodwasserstoffsäure erhitzt, so mischt sich der früher beschriebenen Krystallisation eine in Kalilauge lösliches Product bei.

Die Methoxylbestimmung ergab, dass bei dreistündigem Erhitzen im Wasserbade von Chinin mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 1·14% Methoxyl, bei ebenso langem Erhitzen mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·96 8·25% Methoxyl abgegeben worden, während Chinin 9·57% Methoxyl im Ganzen liefern kann.

Um das in Kalilauge lösliche Product möglichst frei von dem in Kalilauge unlöslichen zu erhalten, erhitzt man Chinin mit der zwölffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure etwa drei Stunden. Die anfänglich entstandene Abscheidung ist nach etwa einer Stunde völlig in Lösung gegangen. In der Regel fällt dann später so gut wie nichts aus. Die Jodwasserstoffsäure wird dann gleich im Vacuum auf etwa die Hälfte abdestillirt. Aus 20 *g* Chinin werden derart als erste Krystallisation 37 *g* und nach weiterem Einengen im Vacuum noch 5 *g* erhalten. Die Verbindung ist im Ansehen von der früher beschriebenen $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ so gut wie nicht zu unterscheiden, bloss etwas satter gelb gefärbt

und in verdünntem wie absolutem Alkohol leichter löslich. Sie scheidet sich aus den Lösungsmitteln sehr gerne ölig ab und kann sicher nur derart wieder in Krystallen erhalten werden, wenn die Lösung in wenig heissem $50^0/_0$igem Alkohol mit etwa dem halben Volumen concentrirter farbloser Jodwasserstoffsäure vermischt wird. Dampft man dann ein bis sich eine Salzkruste absetzt, so erstarrt das Ganze beim Erkalten vollständig zu einem Krystallbrei. Beigemischte ölige Theile kann man durch Verrühren mit etwas Alkohol leicht in Lösung bringen. Auch dieses Salz muss, um Nachdunkeln zu vermeiden, durch Waschen mit absolutem Alkohol von anhängender Jodwasserstoffsäure möglichst befreit werden. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 236—238°, also höher als bei dem in Kalilauge unlöslichen Salz.

Zur Analyse wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Gewichtsverlust war auch hier so gut wie Null.

1. 0·1537 *g* gaben 0·1874 *g* CO_2 und 0·0561 *g* H_2O.
2. 0·1800 *g* gaben 0·2167 *g* CO_2 und 0·0632 *g* H_2O.
3. 0·2137 *g* gaben 0·2164 *g* AgJ.
4. 0·2306 *g* gaben 0·2290 *g* AgJ.

	Gefunden				Berechnet
	1	2	3	4	
C	32·83	32·83	—	—	32·85
H	4·0	3·90	—	—	3·60
J	—	—	54·86	54·26	54·90

Dieses Salz ist demnach aus Chinin durch Aufnahme von 3 Molekülen Jodwasserstoffsäure bei gleichzeitiger Abspaltung von Methyl entstanden. Für letztere Veränderung sind neben den Analysen auch die Löslichkeit in Kalilauge und die Methoxylbestimmungen beweisend. In Bezug auf die Löslichkeit in Kalilauge sei bemerkt, dass überschüssige concentrirte Kalilauge wieder ausfällt. Dasselbe gilt auch von den andern in dieser Mittheilung beschriebenen kalilaugelöslichen Verbindungen.

Gegen Alkalien verhält es sich aber andes als das Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$, indem es weniger Jodwasserstoffsäure abspaltet.

Wird es mit dem gleichen Volumen Alkohol und der 2 Molekülen entsprechender Menge von alkoholischem Ammoniak übergossen, so löst es sich beim Umrühren auf. Die gelbe Lösung

scheidet mitunter freiwillig ein undeutlich krystallinisches Pulver von sehr schwach gelblicher Farbe ab, meist aber erst auf Zusatz von Wasser. Beide Producte sind analysirt worden. Die Analysen 1, 2, 3 sind mit der auskrystallisirten, 4, 5 mit der durch Wasser gefällten Substanz durchgeführt.

1. 0·1513 *g* gaben 0·2278 *g* CO_2 und 0·0747 *g* H_2O.
2. 0·1759 *g* gaben 0·2627 *g* CO_2 und 0·0832 *g* H_2O.
3. 0·2357 *g* gaben 0·1840 *g* AgJ.
4. 0·1664 *g* gaben 0·2670 *g* CO_2 und 0·0787 *g* H_2O.
5. 0·2410 *g* gaben 0·1774 *g* AgJ.

	Gefunden				
	1	2	3	4	5
C	41·06	40·74	—	43·76	—
H	5·48	5·25	—	5·25	—
J	—	—	39·88	—	42·29

	Berechnet für	
	$C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_2$	$C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)$
C	40·28	52·05
H	4·24	5·25
J	44·88	29·00

Obschon die Zahlen auch hier nicht scharf stimmen und besonders im Jodwasserstoffgehalt auffallend abweichen, ist doch sicher, dass aus dem Salze vorwiegend die Base $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_2$ und dann nur in untergeordnetem Masse die Base $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ$ abgespalten worden ist, wesshalb auch die gelbe salzartige Verbindung ein Gemisch zweier Salze sein muss, welchen die näheren Formeln $C_{19}H_{23}N_2O_2J.(HJ)_2$ und $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2.HJ$ zukommen.

Die in wenig Alkohol gelöste Base, mit alkoholischer Oxalsäurelösung vermischt, scheidet allmälig eine kleine Menge eines körnigkrystallinischen Pulvers ab, das in Alkohol und Wasser, auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt dieser hellgelben Verbindung liegt bei 187° im lufttrockenen Zustand. Zur Analyse wurde das Salz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

*1. 0·1459 *g* gaben 0·2433 *g* CO_2 und 0·0650 *g* H_2O.
**2. 0·1688 *g* gaben 0·2832 *g* CO_2 und 0·0734 *g* H_2O.
*3. 0·2016 *g* gaben 0·0900 *g* J.
**4. 0·2578 *g* gaben 0·1121 *g* J.
5. 0·1422 *g* gaben 0·2386 *g* CO_2 und 0·0631 *g* H_2O.

	Gefunden				
	1	2	3	4	5
C	45·49	45·76	—	—	45·76
H	4·95	4·83	—	—	4·93
J	—	—	24·61	23·56	—

	Berechnet für	
	$(C_{19}H_{23}N_2O_2J)(COOH)_2$	$(C_{19}H_{24}N_2O_2J_2)_2C_2H_2O_4$
C	47·72	38·15
H	4·74	4·09
J	21·82	41·47

Die erhaltenen Zahlen stimmen näher zu jenen, die sich für das Oxalat der Base $C_{19}H_{23}N_2O_2J$, also jener die in kleinerer Menge vorhanden ist, berechnen.[1]

Die alkoholische Mutterlauge, welche die Hauptmenge des Salzes enthalten muss, direct oder durch Überführung in ein anderes Salz zum Krystallisiren zu bringen, gelang nicht. Es sei bloss erwähnt, dass manche dieser Salze in Wasser sehr schwer löslich sind, so das Nitrat.

Lippmann und Fleissner behaupten, dass sie eine Base $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ$ erhalten haben, als sie das Hydrojodchininjodhydrat mit rauchender, bei 0° gesättigter Säure unter Druck einige Stunden bei 100° erhitzt haben, also unter Bedingungen, die eine Addition von Jodwasserstoff mehr begünstigen, als die wir eingehalten haben.

Diese Angaben sind uns unverständlich, umso mehr, als alle Bemühungen unter anderen Umständen eine Base der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ$ zu erhalten, fruchtlos waren.

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die jodhältigen Basen aus Chinin.

Beim Erhitzen von dem Trijodid $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure auf 150° gingen die

[1] Ob nicht etwa anstatt Trennung eine Zersetzung unter Jodwasserstoffentwicklung stattgefunden hat, konnten wir nicht prüfen, da, als wir die früher beim Nitrat beschriebenen Erfahrungen machten, das Oxalat schon verbraucht war.

Röhren stets in Trümmer. Mit Erfolg liess sich dafür die Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$ mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·96 und 2 *g* amorphen Phosphor vier Stunden auf 160° erhitzen.

Der Röhreninhalt war nach dem Erkalten fast farblos und enthielt ausser dem zugesetzten Phosphor keine feste Substanz. Am oberen Rohrtheile hatte sich Phosphoniumjodid abgeschieden.

Die durch Glaswolle filtrirte Flüssigkeit schied mit Wasser verdünnt nichts ab und hinterliess im Vacuum abdestillirt eine braune Masse, die sich in Wasser bis auf nur geringe harzige Abscheidung leicht löste. Die klare Flüssigkeit, fractionell mit kohlensaurem Natron gefüllt, liefert hauptsächlich nicht krystallisirende gelbe Öle, die alle stark jodhaltig sind. Sicher ist, dass die ursprüngliche Verbindung nicht mehr vorhanden ist, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach eine Umlagerung erfahren hat, während beim Chinidin eine solche nicht zu beobachten war.

Bei Behandlung verschiedener Bromwasserstoffadditionsproducte der Chinabasen mit Ätzkali hat Königs jedesmal Abspaltung von Bromwasserstoff beobachtet. Die Jodwasserstoffadditionsproducte des Chinins verhalten sich nicht anders wie Lippmann und Fleissner schon mitgetheilt haben. Ammoniak wirkt sehr schwierig ein; so hatte das kalilaugeunlösliche Gemisch von $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2$ und $C_{20}H_{25}JN_2O_2$ nach einstündigem Kochen mit alkoholischem Ammoniak bloss 2% des Jodgehaltes verloren.

Die Angaben von Lippmann und Fleissner können wir bestätigen, soweit sie die Regenerirung von Chinin betreffen. Neben diesem entstehen aber drei andere Basen, von denen Lippmann und Fleissner nichts erwähnen, und das was von den genannten Chemikern als Isochinin beschrieben wird, ist gewiss ein Gemisch gewesen.

Die Trennung der durch Kochen mit Ätzkalilösung aus den jodhältigen Basen entstehenden jodfreien Alkaloiden ist sehr umständlich und erst nach vielen Versuchen gelungen. Sie wird demnächst mitgetheilt werden.

Für heute sei bemerkt, dass auch die „Apobase" $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2$ mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, mehrere schwierig trennbare Basen liefert.

Bemerkenswerth ist, dass Silbernitrat ganz so wirkt wie Kalilauge, nur mit dem Unterschiede, dass das Mengenverhältniss der entstandenen jodfreien Basen anders ist.

Auch Silberbenzoat verändert in derselben Art und selbst in alkoholischer Lösung. Specielle quantitative Versuche haben gezeigt, dass unmittelbar Benzoësäure abgespalten wird, also nicht etwa intermediär Benzoësäureester entstehen.

Das wesentlichste Ergebniss dieser Mittheilung ist, dass Chinin und Chinidin, die bloss ein Molekül Chlor- und Bromwasserstoff ins Molekül aufnehmen können, zwei Moleküle JH zu binden vermögen mit dem bemerkenswerthen Unterschied, dass Chinidin unmittelbar zwei Moleküle bindet, Chinin bei mässiger Einwirkung vorwiegend eines, das zweite erst bei energischerer Behandlung.

Wie G. Neumann im hiesigen Institute festgestellt hat, schliesst sich das dem Chinin ähnliche Cinchonidin auch in dieser Beziehung an dasselbe an, und G. Pum hat kürzlich gezeigt, dass das Cinchonin wieder dasselbe Verhalten zeigt wie das Chinidin.

Um festzustellen, ob diese Addition von Jodwasserstoff am Chinolinreste der Alkaloide anzunehmen sei, wurde Chinolin und Chinanisol (Methyläther des *p*-Oxichinolins) je drei Stunden mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1·96, also genau so erhitzt wie bei den beschriebenen Versuchen die Alkaloide. Nachdem die Jodwasserstoffsäure im Vacuum abdestillirt war, blieben in beiden Fällen gut krystallisirende Jodhydrate zurück, die mit Soda zerlegt, vollständig jodfreie Basen abschieden, die sich als reines Chinolin, beziehlich *p*-Oxychinolin erwiesen. Da derart eine Anlagerung nicht stattfindet, so liegt nicht die geringste Wahrscheinlichkeit vor, dass die Chinaalkaloide die zwei Moleküle JH im Chinolinring aufnehmen. Die Addition muss desshalb in der sogenannten zweiten Hälfte stattfinden.

Selbst bei der geläufigen Annahme, dass das zweifellos in allen vier der genannten Alkaloide in der zweiten Hälfte gelagerte Sauerstoffatom als Hydroxyl gebunden sei, lässt sich nicht erklären, wie zwei Moleküle HJ additionell aufgenommen werden sollten, wenn man annimmt, die „zweite“ Hälfte der Alkaloide

sei ein reducirter Chinolinring, denn für einen solchen ist rechnungsmässig nicht mehr wie eine Doppelbindung möglich, die Aufnahme des zweiten Moleküls HJ aber durch eine Sprengung des Chinolinringes erklären zu wollen, geht nach den vorliegenden Thatsachen doch nicht an, wie insbesonders die Untersuchungen von Bamberger gezeigt haben. Wenn aber der Sauerstoff nicht als Hydroxyl, sondern in welch' anderer Form gebunden ist, bliebe für einen Chinolinring gar keine Doppelbindung über. Desshalb halten wir dafür, dass von dem, was man sich unter einem reducirten Chinolinring vorzustellen vermag, in den Chinabasen nicht die Rede sein kann.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

C. BAND. ABTHEILUNG III.

JAHRGANG 1891. — HEFT I BIS X.

(Mit 18 Tafeln und 22 Textfiguren.)

WIEN, 1891.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

I. SITZUNG VOM 8. JÄNNER 1891.

Der Secretär legt das erschienene IX. Heft des XI. Bandes (November 1890) der Monatshefte für Chemie vor.

Der Secretär legt ferner folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Das System der Kalkschwämme." (Vorläufige Mittheilung.) Von Herrn Dr. R. v. Lendenfeld, Privatdocent an der k. k. Universität in Innsbruck.
2. „Zur Infinitesimalgeometrie der Strahlencongruenzen und Flächen," von Herrn Emil Waelsch, Privatdocent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
3. „Die elektrischen Fluida, deren Wesen und Kraftäusserungen," von Herrn Franz Filipp Stögermayr, Elektrotechniker in Hietzing.

Herr August Rosiwal, Assistent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, theilt die Ergebnisse der petrographischen Untersuchungen mit, welche er an dem Materiale der Graf Teleki — v. Höhnel'schen Expedition in Ostafrika vornahm.[1]

Weiters legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben ohne Inhaltsangabe behufs Wahrung der Priorität, von Herrn Ludwig Haitinger in Klosterneuburg vor.

Herr Dr. Eduard Mahler überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Berechnung der Jahrpunkte (Thekuphenrechnung) im Kalender der Juden."

Herr Rudolf König überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Bestimmung der Bahn des Kometen 1857 III".

[1] Siehe Anzeiger, 24. April 1890, Nr. X, S. 93.

II. SITZUNG VOM 15. JÄNNER 1891.

Der Secretär legt das erschienene VII. Heft (Juli 1890) der Abtheilung II. a., XCIX. Bd. der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine in seinem Laboratorium an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit der Herren Prof. Rudolf Benedikt und Max Bamberger: „Uber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefelhaltige Substanzen“.

III. SITZUNG VOM 22. JÄNNER 1891.

Der Secretär legt die Fortsetzung der von dem c. M. Herrn Geheimrath Dr. Carl Ludwig redigirten Zeitschrift: „Arbeiten aus der physiologischen Anstalt in Leipzig", Jahrgang 1890, 8°, vor.

Das c. M. Prof. Richard Maly in Prag übersendet zwei chemische Abhandlungen von Herrn Fr. Emich, Professor an der Technik in Graz, nämlich:

1. Über Biguanide;
2. Notizen über das Guanidin.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

James Lindsay, M. A., B. D., B. Sc., Notes on the Geology of Ayrshire. Glasgow, 1890; 8°.



SITZUNGSBERICHTE

DER

AISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. II. Heft.

ABTHEILUNG III.

thält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physio-
;ie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoreti-
schen Medicin.

IV. SITZUNG VOM 5. FEBRUAR 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft X (December 1890) des XI. Bandes der Monatshefte für Chemie vor, womit dieser Band abgeschlossen ist.

Das w. M. Herr Prof. Dr. C. Toldt überreicht eine von Dr. M. Holl, Professor an der k. k. Universität in Graz, eingesendete Abhandlung: „Über die Entwickelung der Stellung der Gliedmassen des Menschen".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Beitrag zur Bildungstheorie des Erdöles und Erdwachses", von Herrn R. Zaloziecki, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg.
2. „Über die fossilen wirbellosen Thiere der Steinkohlen- und Permformation Böhmens", von Herrn Prof. Johann Kušta an der Oberrealschule in Rakonitz.

Das c. M. Herr k. und k. Oberst des Armeestandes Albert v. Obermayer legt eine Abhandlung vor, betitelt: „Zur Erklärung einer, mit der fortführenden Entladung der Elektricität verbundenen Anziehungserscheinung".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Poche, Guillaume, Origine des Forces de la Nature; nouvelle Théorie, remplaçant celle de l'attraction. Paris 8°.

V. SITZUNG VOM 19. FEBRUAR 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—IX (October-November 1890) der Abtheilung II. a., XCIX. Bd., der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Dr. J. Klemenčič in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Über die Reflexion von Strahlen elektrischer Kraft an Schwefel- und Metallplatten".

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet eine dritte Mittheilung unter dem Titel: „Über das Gift und die Zellen der bösartigen Geschwülste (Krebse)".

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak legt den zweiten Theil seiner Arbeit: „Uber die Chloritgruppe" vor.

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. Bohuslaw Brauner in Prag unter dem Titel: „Volumetrische Bestimmung des Tellurs". II. Theil.

Das c. M. Herr Oberst A. v. Obermayer des Armeestandes legt eine Abhandlung vor: „Untersuchungen über die Entladung der Elektricität aus Spitzen in verschiedenen Gasen bei verschiedenen Drucken".

Herr Prof. Guido Goldschmiedt überreicht zwei im I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeiten:

1. „Über die Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäureäthylester", von Prof. G. Goldschmiedt und L. Egger.

2. „Über die Reactionsproducte von Benzylamin und Glycolchlorhydrin", von Prof. G. Goldschmiedt und Dr. R. Jahoda.

Herr Dr. S. Oppenheim, Privatdocent für Astronomie an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung „Bestimmung der Bahn des Planeten (290) Bruna."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Escherich G., v., und Weyr E., Monatshefte für Mathematik und Physik. I. Jahrgang, Wien, 1890. 8⁰.

Über die Entwickelung der Stellung der Gliedmassen des Menschen

von

M. Holl.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Februar 1891.)

Gewisser Erscheinungen halber, die der Oberarmknochen zeigt, erklärte eine Reihe von Anatomen denselben für keinen geraden, sondern einen gedrehten Knochen. Das untere Ende sollte im Verhältnisse zu dem oberen derart eine Drehung eingegangen sein, dass dadurch der ehemals aussen gelagerte Condylus internus, innen zu liegen kommt. Der ganze Knochen sei um seine Achse gedreht und der Drehungswinkel soll im Mittel 168° betragen.

Die Erscheinung der Drehung des Oberarmknochens wurde besonders von Martins in Untersuchung gezogen und für die Vergleichung der oberen und unteren Extremität zu verwerthen gesucht. Die Angaben dieses Autors wurden später von anderen nachuntersucht und nach zustimmenden oder verneinenden Erörterungen ist es schliesslich dahin gekommen, dass jetzt ziemlich allgemein angenommen wird, dass der Oberarmknochen wirklich ein um seine Achse gedrehter Knochen sei, ja, dass hauptsächlich in Folge der Erkenntniss dieses Vorganges die einer Vergleichung der oberen und unteren Extremität entgegentretenden Schwierigkeiten zum Schwinden gebracht werden können.

Mit Rücksicht auf das bessere Verständniss der einzelnen Theile des Ergebnisses meiner Untersuchungen, wie auch um ein vollständiges Bild des ganzen Sachverhaltes zu erhalten, ist es nothwendig, dass eingangs dieser Abhandlung die Literatur

eingehender behandelt werde, ohne Rücksicht darauf, dass zum Theile schon von anderen Autoren ausführlich Angegebenes hier wiedergegeben wird.

Die zuerst in Betracht zu ziehende Arbeit ist die von Martins,[1] deren Inhalt mir hauptsächlich durch Gegenbaur[2] bekannt ist. Da mir die Arbeit Martins' nicht zugänglich, so führe ich an, was Gegenbaur erwähnt: „Der Humerus des Menschen ist ein um seine Achse in einem Winkel von 180° gedrehter Knochen. Das Femur ist ein gerader Knochen, ohne Drehung. Da der Humerus ein gedrehtes Femur vorstellt, so muss man bei der Vergleichung dieser beiden Knochen vor Allem den Humerus zurückdrehen (détordre); das Resultat dieser Operation wird sein, dass die Epitrochlea nach aussen, der Epicondylus nach innen gerichtet sein wird. Alsdann bietet die Vergleichung der Brust- und Beckengliedmassen gar keine Schwierigkeit mehr. Der Kopf des Humerus bleibt dabei unverändert in seiner Lage nach innen (median) sowie jener des Femur."

„Die Körper beider Knochen besitzen ihre Kanten parallel ihrer Axe. Die convexe oder tricipitale Fläche des Oberarmknochens findet sich vorne, wie die vordere, convexe oder tricipitale Fläche des Oberschenkelknochens. Beide Knochen sind somit einander ähnlich; ihre Condylen sind nach hinten gerichtet. Der innere Theil, der nunmehr zum äusseren geworden ist, entspricht durch seinen stärkeren Vorsprung dem sich ähnlich verhaltenden äusseren Condylus des Femur; das Olecranon liegt wie die Patella nach vorne zu; diese ist an den vorderen äusseren Theil des Kopfes der Tibia befestigt, welcher die mit einander verbundenen und verschmolzenen Köpfe des Ulna und des Radius vorstellt."

„Für den Unterschenkel und den Vorderarm scheinen nun die Schwierigkeiten gleichfalls gelöst. Wenn die Gliedmasse

---

[1] Nouvelle comparaison des membres pelviens et thoraciques chez l'homme et chez les mammifères déduite de la torsion de l'Humérus. Extrait des Mémoires de l'académie des Sciences et lettres de Montpellier, t. III, p. 471, Montpellier 1857. — Auch in den Ann. des sc. nat. Ser. IV, t. 8, 1857, p. 45.

[2] C. Gegenbaur, Über die Drehung des Humerus. Jena'sche Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft. 4. Band, Leipzig 1868, S. 50.

sich in Supination befindet, so lässt die Rückdrehung (détorsion) des Humerus den Vorderarm eine Drehbewegung ausführen, welche die Streckfläche nach vorne bringt, die Beugefläche nach hinten; folglich wird der der Tibia analoge Radius sich innen finden, die Ulna, der Fibula analog, aussen. Der Daumen und die grosse Zehe sind beide nach innen, der kleine Finger und die kleine Zehe aussen gelagert."

„Um sich von der Richtigkeit dieser Aufstellung zu überzeugen, genügt es nach Martins, „am Humerus des Menschen oder irgend eines Säugethieres die rauhe Linie zu verfolgen, welche vom Epicondylus an sich schräg gegen die hintere Fläche wendet, diese längs der Rinne für den Radialnerv umzieht und sich mit der Insertionsoberfläche der Anconaeus internus fortsetzt, um unterhalb des Humeruskopfes an einer ausgezeichneten Stelle des Halses zu enden, gerade am anderen Ende des Querdurchmessers des Knochens. Diese Drehung ist von vielen Anthropotomen beobachtet worden."

„Doch zogen diejenigen, welche die Thatsache constatirten, keineswegs die sich daraus ergebenden Folgerungen. Dass diese von einem Botaniker verstanden wurden, ist jedoch nicht auffallend, wenn man weiss, dass die Drehung an den Stengeln der Gewächse eine sehr gewöhnliche Erscheinung ist. Man muss ihr beständig Rechnung tragen, da sie die symmetrische Anordnung der Anhangsorgane, der Knospen, Blätter, Blüthen etc. stört."

„Da die Drehung des Humerus eine unbestreitbare Thatsache ist, so ist es klar, dass man logischer Weise diesen Knochen nicht mit dem Femur vergleichen konnte, ohne ihn zurückzudrehen und aus ihm einen ebenen geraden Knochen darzustellen, als es das Femur ist; denn es ist die Drehung, welche den Sinn der Beugung der Beckengliedmassen umkehrt, weil der Vorderarm sich nach vorne, der Unterschenkel dagegen nach hinten beugt."

„Die Drehung ist keine ausschliessliche Eigenthümlichkeit des menschlichen Humerus, sie ist allgemein in den drei obersten Abtheilungen der Wirbelthiere, der Säugethiere, Vögel und Reptilien, lebender sowohl als fossiler; sie beträgt 180° beim Menschen und den Land- und Wassersäugethieren; 90° bei den Chiropteren, den Vögeln und Reptilien."

„Beim Menschen und den Land- und Wassersäugethieren beträgt die Drehung zwar immer 180°, allein die Verhältnisse der Axen des Halses und der Trochlea sind nicht in der ganzen Reihe dieselben. Es gibt davon zwei Modificationen.“

„Beim Menschen und den anthropomorphen Affen, wie der Orang, Chimpanse, der Troglodytes, Tschego, der Gorilla und die Gibbons sind die Axen des Halses des Femur wie die des Humerus parallel und alle beide gegen die Wirbelsäule gerichtet, das heisst von aussen nach innen und von unten nach oben. Die eine wie die andere, ebenso wie die Axen des Körpers beider Knochen, sind in derselben Ebene etwas vertical und senkrecht gegen die Vertebro-Sternal-Ebene. Diese Richtung der Axen ist die mechanische Bedingung für die Drehbewegung des Arm- und Schenkelknochens in ihrer Gelenkpfanne.“

„In dieser Thiergruppe ist wie beim Menschen die Axe der Trochlea des Humerus ebenso parallel der Ebene, in welcher die Axen des Halses und des Körpers desselben Knochens liegen; und man kann, wenn das Thier aufrecht auf seinen Füssen steht, in physikalischer (nicht in mathematischer Beziehung) sagen, dass die Axe des Humerushalses, des Körpers dieses Knochens und die seiner Trochlea, ebenso wie jene des Femurhalses, die Axe dieses Knochens und die seiner Condylen deutlich in einer und derselben verticalen Ebene liegen, die senkrecht gegen die Medianebene des Körpers gerichtet ist.“

„Bei den Land- und Wassersäugethieren ist die Axe des Femurhalses wie beim Menschen gelagert und die Ebene, welche man durch die Axe des Knochens, sowie jener des Femurhalses legt, ist ebenfalls senkrecht zur Medianebene des Körpers. Aber nicht dasselbe ist an den vorderen Gliedmassen der Fall: die Axe des Humerushalses ist von vorne nach hinten und von unten nach oben gerichtet. Diese Axe und jene des Humeruskörpers liegen in einer Ebene, welche parallel zu der Sternovertebral-Ebene steht. Daraus folgt, dass die Ebene, in der die Axe des Knochens und jene seines Halses liegen, senkrecht zur Axse der Trochlea liegt, während beim Menschen diese drei Axen in eine und dieselbe Ebene fallen. Wenn wir als Vergleichungspunkt die Axenrichtung des Femurhalses nehmen, welche bei allen Thieren dieselbe

ist, so können wir zugeben, dass beim Menschen und den höheren Affen der Humeruskopf an der Drehung des Körpers dieses Knochens keinen Antheil nimmt. Im Gegensatze hierzu hat bei den niederen Affen wie bei den übrigen Säugethieren das untere Ende des Humerus eine Umdrehung von 180° erlitten und der obere, anstatt wie beim Menschen unverändert zu bleiben, ist gleichfalls um 90° gedreht. Dies wird bewiesen durch die relative Lageveränderung der Rauhigkeiten, welche die Bicepsrinne begrenzen. Die Tuberositas externa beim Menschen wird bei den Säugethieren zur vorderen, die Tuberositas interna des Menschen zur hinteren, was eine Drehung von 90° voraussetzt."

„Die Folge dieser Lageveränderung ist die Bewegung der Vordergliedmassen der Säugethiere in einer Ebene, indem es nur ganz unvollkommen die Drehbewegungen vollführen kann, welche den Menschen und die anthropomorphen Affen auszeichnen."

„Bei den Chiropteren, den Vögeln und den Reptilien beträgt die Drehung des Humerus nur 90°, die Axen des Femurhalses und des Humerus sind wie beim Menschen gerichtet, nämlich die Axe des Körpers des Knochens und jene des Halses liegen in einer zur Medianebene senkrecht stehenden Ebene. Da jedoch der Körper des Humerus bloss um 90° gedreht ist, so ist die Trochlea nach aussen gerichtet. Bei diesen Thieren ist die Ebene, in welcher die Axe des Knochens und jene seines Halses liegt, senkrecht gerichtet gegen die Axe der Humerus-Trochlea und ebenso geschieht die Bewegung des Vorderarmes gegen den Oberarm nach auswärts in einer senkrecht auf die Sternovertebralebene stehenden Ebene."

Aus einer Aufführung Gegenbaur's [1] entnehme ich, dass der Martins'schen Drehung des Oberarmknochens Humphry [2] entgegentrat. Gegenbaur sagt: „Der Nachweis einer Drehung widerlegt zugleich die von Humphry gemachten Einwürfe

---

[1] L. c. S. 54 und 60.

[2] Observations on the limbs of vertebrate animals, the plan of their construction; their homology, and the comparison of the fore and hind limbs. Cambridge and London 1860.

(op. cit. p. 22) und wenn auch zunächst nur der zweite derselben, dass nämlich zu keiner Entwicklungsperiode eine Drehung beobachtet worden sei, haltlos werden dürfte, so fallen doch nicht minder auch die übrigen, und zwar um so leichter, als sie nur auf theoretische Bedenken gegründet sind.

Dieser letztere Ausspruch Gegenbaur's macht es, dass die Nothwendigkeit des Übergehens der Angaben Humphry's wegen Unzugänglichkeit seiner Arbeit keine Bedeutung haben werde.

In seiner Abhandlung „Über die Drehung des Humerus" sagt Gegenbaur,[1] dass Martins unter der Bezeichnung „Drehung" (Torsion) des Humerus eine Erscheinung bekannt gemacht hat, „welche an sich nicht wenig interessant, für die Vergleichung der beiden Extremitäten von grösster Wichtigkeit ist. Sie gibt für diese Operation einen Factor ab, der die Mehrzahl der grossen, hier auftretenden Schwierigkeiten beseitiget. Obgleich ich selbst bei meiner Vergleichung der vorderen und hinteren Gliedmassen der Wirbelthiere zu wesentlich denselben Resultaten gekommen war, wie der vorgenannte Autor, so hatte ich damals dennoch Bedenken gegen jene Aufstellungen und legte Lageveränderungen der proximalen Enden in Ulna und Radius das Hauptgewicht bei. Diesen Verschiebungen muss ich auch heute noch das Wort reden. Allein, ich halte sie nicht mehr für das Ausschliessliche, ja nicht einmal für das Hauptsächlichste bei der Umgestaltung, welche die Lagerungsverhältnisse der Theile des Armskeletes im Vergleiche mit dem Skelete der hinteren Gliedmassen darbieten. Eine genaue Prüfung der Angaben von Martins, noch mehr aber das Auffinden positiver Nachweise für den genannten Vorgang lassen mich jener Auffassung vollkommen beipflichten, sondern geben auch zu diesen Zeilen nur unmittelbaren Anlass. Diese meine gleich von vorneherein erklärte Zustimmung bezieht sich jedoch nur auf die Drehung des Humerus."

„Bezüglich der Deutungen von Oberarm und Patella muss ich auch jetzt noch anderer Meinung sein. S. 54 sagt Gegenbaur, dass die Drehung des Humerus für die Vergleichung der beiden Extremitäten den Cardinalpunkt abgibt. Die von Martins

[1] L. c. S. 50.

aufgestellte virtuelle Drehung des Humerus wäre aber nach Gegenbaur bestimmter nachzuweisen, indem es keineswegs durchgreifend und auch nicht erwiesen ist, dass eine durch den Hals des Humerus gelegte Axe in derselben Ebene liege mit der durch das distale Ende gelegten Queraxe; dann wäre zu ermitteln, ob die Stellung der beiden Enden stets die gleiche sei.

Zu diesem Zwecke mass Gegenbaur vorerst die Winkel, die die durch die beiden Enden des Humerus gelegten Axen ergaben, an 36 Oberarmknochen Erwachsener, und er fand, dass das Mittel einen Winkel von 168° [1] beträgt. Als kleinster Winkel erscheint einer von 148°, als grösster einer von 178°. In 11 Fällen bleibt er ober 170°. In 18 Fällen bewegt er sich zwischen 170° und 160°; nur in 4 Fällen bleibt er unter 160°. Verschiedenheit des Verhaltens kann in beiden Geschlechtern nicht erkannt werden.

Es ist aber keine Drehung um 180° vorhanden, wie Martins angibt, sondern nur eine im Mittel von 168°. Untersuchungen an 8 Embryonen von der 16. bis 33. Woche ergaben:

16.	Woche	132°
17.	„	131
18.	„	130
19.	„	150
20.	„	132
24.	„	137
33.	„	158
33.	„	121

Der Mittelwerth der Winkel beträgt 137° gegenüber 168° bei Erwachsenen. Da keine grössere Anzahl von Embryonen aus gleichem Alter untersucht wurde, so betont Gegenbaur ausdrücklich, dass die gefundenen Zahlen in Anbetracht der Möglichkeit, ja sogar Wahrscheinlichkeit einer bedeutenden Schwankung, keineswegs als Normzahlen für einzelne fötale Lebensperioden gelten.

---

[1] Bei dieser Zahl und der folgenden ist, um einheitliche Angaben zu erzielen, immer das Supplement des Drehungswinkels der Angabe Gegenbaur's auf die Drehungswinkel selbst umgerechnet.

Bei Neugebornen (4 Fälle) wurden Winkel von 145°, 121°, 135° und 140° gefunden; im Mittel 135°. Der Winkel sei also kleiner als bei Embryonen, aber die Messungen sind nicht zahlreich genug, um ganz bestimmte Schlüsse daraus zu ziehen. Dasselbe bezieht auch Gegenbaur auf die Messungen, die von Kindern aus dem ersten Lebensjahre genommen wurden.

1......3 Monate 125°
2......3 „ 146
3......5 „ 141
4......6 „ 142
5......8 „ 158
6......9 „ 143
7......9 „ 140

Das Mittel hievon 142°.

Bei einem vierjährigen Knaben betrug der Winkel 165°. Rechnet man die einzelnen (19) Fälle (Embryonen, Neugeborne, Kinder aus dem 1. Lebensjahr) zusammen, so erhält man ein Mittel von 138°. „Somit ergibt sich ein nicht unbeträchtlicher Unterschied gegen die Stellung des Gelenkendes der Erwachsenen, und man wird das letzte Verhalten nur dann aus dem früheren ableiten können, wenn mit der allmähligen Ausbildung des Humerus eine ebenso allmählige Änderung der Queraxenrichtung des unteren Gelenkendes statuirt.“

„Angesichts dieser Thatsache wird eine Drehung des Humerus um seine Längsaxe als erwiesen betrachtet werden dürfen. Der Humerus muss, um von dem früheren Zustande der Stellung der beiden Queraxen in den späteren überzugehen, eine Drehung um seine Längsaxe vollführen, durch welche der ulnare Epicondylus weiter nach innen, der radiale weiter nach aussen rückt. Damit hätte also die Martins-Theorie von einer Drehung des Humerus im Allgemeinen eine Bestätigung gefunden, wenn auch nicht nachgewiesen wurde, dass dem Humerus anfänglich eine mit dem Femur gleiche Stellung zukommt, und dass die Drehung sich unter 180° erstreckt. Während des ersten Lebensjahres ist die Drehung im Vergleiche mit der embryonalen Periode noch eine unbedeutende. Es lässt sich also nur vermuthen, dass die Zeit des grössten Längenwachsthumes des

Körpers wohl auch für den Humerus jene Veränderung am raschesten herbeiführen wird. Die dabei thätigen Vorgänge werden selbstverständlich weniger in Resorptions- und Neubildungserscheinungen an der Oberfläche des Knochens gesucht werden dürfen, als in dem Wachsthum durch Knorpel an den Gelenkenden oder vielmehr an den Epiphysen. Eine ähnliche Bewegung, wie ich sie oben für den Verlauf der Entwicklung des menschlichen Humerus gezeigt habe, wird sich aber auch innerhalb der mit vergleichbaren Vordergliedmassen ausgestatteten Wirbelthiere herausstellen. Bei den Reptilien wird dann eine solche Drehung von 90° erfolgt sein; ähnlich bei den Vögeln. Vollständiger wird die Umdrehung bei den Säugethieren; sie beträgt beim Rinde 119°, bei Cynocephalus 129°, beim Orang 135°. Am Malayen-Humerus nur 129°; am Humerus der Neger (im Mittel) 148°. Am fötalen Humerus des Europäers beträgt sie 139°. Im ersten Lebensjahre 141°, beim Erwachsenen im Mittel 168°, in einzelnen Fällen sich auf 179° erhebend, aber auch auf 148° stehen bleibend.“

Auch in den Grundzügen der vergleichenden Anatomie[1] erklärt Gegenbaur die Lagerungsänderung der Skelettheile des Vorderarmes und der daran befestigten Hand aus einer Drehung des Humerus um seine Längsaxe, die bereits bei Amphibien beginnt, bei Reptilien bedeutender wird, um unter den Säugethieren beim Menschen ihren höchsten Grad zu erreichen. Bringt man diese Erscheinung in Abzug, so bietet die Reduction des Armskeletes auf jenes des Fusses keine anderen Schwierigkeiten, als in der Verschiedenheit der Volumsentfaltung einzelner Theile, in dem Vorkommen von Verschmelzungen und untergeordneten Formdifferenzen.“

Endlich sagt Gegenbaur[2] in der 4. Auflage seines Lehrbuches: „Die am Humerus im Verlaufe der Kanten sich aussprechende Spiralform ist das Product einer Drehung, welche der Knochen durch Wachsthumsvorgänge während seiner Entwicklungsperiode erfährt. Das distale Ende hat demnach seine ursprünglich vordere Fläche nach hinten, die hintere nach vorne

[1] Leipzig 1870, S. 704.

[2] Lehrbuch der Anatomie des Menschen. 4. Aufl., Leipzig 1890, S. 268.

gekehrt. Durch Vergleichung des Verhältnisses von Embryonen mit dem Erwachsener ergibt sich die Drehung in einem Winkel von circa 35°.....Bei anthropoiden Affen stellt sich die Torsion geringer als beim Menschen heraus und bei anderen Säugethieren ist sie noch geringer."

Die Wichtigkeit der Angaben Martins' und Gegenbaur's bringen es mit sich, dass ich sie eingehend berücksichtigte; bei den übrigen Literaturangaben, mit Ausnahme der Hatschek's, glaube ich mich kürzer fassen zu können.

Schmid[1] widerlegt die von Martins angeführten Gründe für eine virtuelle Drehung des Humerus und sagt, dass sich von der fötalen bis zur Pubertätsperiode eine Drehung annehmen lasse. „Die Extremitätenknochen erleiden durch äussere mechanische Verhältnisse, durch den Muskelzug und andere Einflüsse gewisse Verkümmerungen und Drehungen, wozu uns ja viele Knochen, vorzüglich die muskelstarken Individuen, Belege liefern. Auf mechanische Momente ist meiner Ansicht nach auch die in Gegenbaur nachgewiesene kleine Drehung des Humerus zurückzuführen und derartige secundäre Veränderungen der Knochen, in diesem Falle speciell der Humerus in Abrede zu stellen, könnte mir nie einfallen; dieselben haben aber mit einer Drehung im Sinne der Martins'schen Theorie gar nichts gemein und können in keinem Falle als für dieselbe etwas beweisend angesehen werden."

Albrecht[2] gibt an, dass sich Spirallinien, wie sie sich am Humerus vorfinden, auch an anderen Knochen nachweisen lassen und dass die Winkelschwankungen, die sich zwischen den distalen und proximalen Gelenkaxen des Humerus finden, für ähnlich zu halten sind, wie sie sich für die Winkel nachweisen lassen, welche die proximalen und distalen Gelenkaxen anderer Skelettstücke bilden, ohne dass man für letztere hypothetisch eine einst erfolgte Torsion verlangt. S. 23 heisst es, dass eine graduelle Zunahme des Torsionswinkels am Humerus der Wirbelthiere bis

---

[1] Über die gegenseitige Stellung der Gelenk- und Knochenaxen der vorderen und hinteren Extremität bei Wirbelthieren. Achiv für Anthropologie, 6. Band, Braunschweig 1873, S. 181.

[2] Beitrag zur Torsionstheorie des Humerus und zur morphologischen Stellung der Patella in der Reihe der Wirbelthiere. Inaug. Diss., Kiel 1875.

jetzt weder ontogenetisch noch pylogenetisch nachgewiesen ist. Alle Verhältnisse werden durch die Martins-Gegenbaur'sche Theorie, wenn man eine Retorsion des Humerus vornimmt, in eine „unheilbare Verwirrung" gebracht, so müsste z. B. in Folge dessen der M. biceps, die Art. brachialis, der N. medianus etc. in Spiralform um den Humerus gehen; und desswegen sei auch die radio-postaxiale Torsion des Humerus nicht richtig. Albrecht untersuchte die Stellung des Radius zur Ulna in der Reihe der amphipneumonen Wirbelthiere und fand, dass der unsprünglich innen gelegene Radius sich allmählig mit seinem proximalen Ende nach aussen von der Ulna um 180° verschiebe, die ursprünglich parallele Stellung dieser Knochen zur Kreuzung komme und dass erst später in den entwickeltsten Classen der Säugethiere diese Kreuzung durch Supination corrigirt werden kann.

Auf diese „radio-praeaxiale Verschiebung" des Vorderarmknochens baut nun Albrecht die Homologie der Weichtheile der Extremitäten auf und kommt z. B. zum Schlusse, dass der M. flexor antibrachii biceps das Homologon des M. extensor cruris quadriceps, der Extensor antibrachii triceps das des M. flexor cruris biceps sei u. s. w.

Ich übergehe die weiteren Angaben der Homologien Albrecht's, die durch nichts bewiesen und einfach als nothwendige Ergebnisse der radio-praeaxialen Verschiebung hingestellt werden und bemerke nur, dass der von ihm gegen Andere erhobene Vorwurf, dass in Folge der Retorsion des Humerus eine unheilbare Verwirrung der Verhältnisse eintrete, zum Theil ganz gut auch auf seine Auseinandersetzungen anwendbar ist.

Von den Angaben Krause's [1] sei nur so viel erwähnt, dass er eine Torsion des unteren Humerusendes anerkennt und sie für die Homologie der Extremitäten bedeutungsvoll erklärt. [2]

---

[1] Handbuch der menschlichen Anatomie. 3. Aufl., 3. Band, Hannover 1880. S. 43.

[2] Handbuch der menschlichen Anatomie. 3. Aufl., 2. Band, Hannover 1879, S. 131.

Hatschek findet die Torsion des Humerus schon beim Salamander in schärfster Weise ausgeprägt; er möchte dieselbe auf einen älteren Vorgang beziehen, der der Lageveränderung der Extremität vorherging und mit dieser nicht im Zusammenhange steht. Die Lageveränderung des Armes erfolgte durch eine Drehung im Schultergelenke. Hatschek[1] kann sich der speciellen Erklärung Gegenbaur's nicht anschliessen, noch viel weniger aber findet er sich in Übereinstimmung mit den Ansichten von Albrecht. Nachdem Hatschek erörtert hat, dass die Flossen der Fische und die Extremitäten der Amphibien (Salamanderlarve) nur in der Abwärts- oder Horizontalstellung zum Vergleiche herangezogen werden dürfen, bespricht er die Lageveränderungen der vorderen und hinteren Extremität, welche besonders bei den höher entwickelten Wirbelthierformen deutlicher hervortreten und sagt: „Bei den urodelen Amphibien, z. B. bei dem Salamander, sind die vorderen und hinteren Extremitäten noch ähnlich gestellt, sie gehen auch in stark transversaler Richtung vom Körper ab. Das Ellenbogengelenk ist annähernd nach aussen und dorsal gewendet, nur ein wenig nach hinten gedreht; der stützende Theil des Vorderfusses, nämlich die Handfläche und der Finger ist nach aussen gerichtet, so dass der Daumen in der Reihe der Finger als der vorderste erscheint. An dem hinteren Fusse finden wir das Kniegelenk ebenfalls noch annähernd nach aussen und dorsal gewendet, nur wenig nach vorne gedreht; auch hier ist der stützende Theil, nämlich die Fussfläche und die Finger, nach aussen gerichtet, so dass wieder der Daumen als der vorderste in der Reihe der Finger gezählt wird.

„Bei den höher differenzirten vierfüssigen Thieren — so schon beim Frosch, bei den Reptilien und am deutlichsten bei den Säugethieren — erfährt die vordere und die hintere Extremität charakteristische Lageveränderungen. Zunächst ist hervorzuheben, dass der stützende Theil sowohl der vorderen als auch der hinteren Extremität sich nach vorne wendet, derart, dass nun der Daumen als der innerste, der fünfte als der äusserste in der Reihe der Finger liegt. Der Stamm oder Stiel verhält sich dagegen

[1] Die paarigen Extremitäten der Wirbelthiere. Verhandlungen der anatomischen Gesellschaft auf der dritten Versammlung in Berlin, 1889. Jena 1889, S. 82.

verschieden bei der vorderen und bei der hinteren Extremität. Bei der vorderen Extremität wird nämlich der Stiel, das ist der Ober- und Unterarm, derart nach hinten gedreht, dass das Ellenbogengelenk nicht mehr nach auswärts, sondern nach hinten gerichtet ist; da nun der stützende Theil im entgegengesetzten Sinne gedreht ist als der Extremitätenstiel, und zwar im Sinne der Pronationsstellung, so erfolgt eine Überkreuzung von Radius und Ulna, welche ursprünglich, z. B. beim Salamander, parallel gelagert waren. Bei der hinteren Extremität wird dagegen der Extremitätenstiel nach vorne gedreht, so dass das Kniegelenk nach vorne sieht; es ist hier der stützende Theil und der Stiel der Extremität in gleichnamiger Weise gedreht und daher bleiben die Skelettstücke des Unterschenkels stets parallel. Die verschiedenartige Stellung der vorderen und hinteren Extremität bezieht sich demnach nur auf den Extremitätenstiel, während der stützende Theil gleichartig gelagert ist."

Übergehend auf die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen wäre vorerst anzuführen, dass der spiralige Verlauf der äusseren Kante des Oberarmknochens nicht als Beweis für eine stattgefundene Drehung desselben angesprochen werden kann. Ihre Form, Ausdehnung und Ausprägung ist mit dem Ansatze und Ausprägung der bezüglichen Musculatur im Zusammenhange und dementsprechend ist sie als eine Ansatzleiste für Muskeln anzusehen; hiermit fällt aber weg, dass sie jene Bedeutung habe, die ihr von Martins zugesprochen wird. Entsprechend den Verhältnissen der Ausbildung der Musculatur wird sie in den Jugendzuständen oder bei schwächlichen Individuen gar nicht oder nur sehr schwach angetroffen, während sie bei kräftiger Musculatur eine grosse Entwicklung besitzt. Bei Thieren wird sie unter Umständen gar nicht, oder schwach ausgebildet, oder auch besonders mächtig (namentlich bei solchen, die ihre vorderen Gliedmassen zum Graben verwenden) beobachtet; im letzeren Falle kann sie zu einer breiten mächtigen Platte heranwachsen. Der Verlauf der äusseren Kante kann eine Drehung des Humerus vortäuschen, in derselben Weise, wie bei der scoliotischen Wirbelsäule das einseitige mächtige Wachsthum der Wirbelkörper eine Torsion der Wirbelsäule vortäuscht, während in Wahrheit nicht ein Wirbel torquirt ist, auf welche Verhältnisse namentlich Nicola-

doni [1] in treffender Weise und neuestens auch Little [2] aufmerksam macht.

Es wäre noch zu bemerken, dass die innere Kante des Humerus stets gerade herabsteigt, bei gleichzeitiger ausgesprochener spiraliger Drehung der äusseren.

Durchschnitte durch den Humerus zeigen weder eine Drehung der Substantia compacta, noch eine der Balken der Spongiosa. Die Arteria nutritia verläuft fast gerade. Werden Humeri, sei es, dass sie von jugendlichen oder erwachsenen Individuen stammen, entkalkt und mit einer runden Ahle auf der ganzen Oberfläche gestichelt, so erscheinen mit der Längsaxe des Knochens zusammenfallende Spalten, die, wenn der Humerus wirklich eine Drehung, wie angenommen, erfahren hätte, in der Weise sich verhalten müssten, dass sie an der vorderen Fläche des unteren Endes des Humerus dem Drehungsgrade entsprechend, sich nach aufwärts und hinten wenden müssten; von all dem ist nichts zu sehen; in der Hauptsache steigen sie parallel zur Axe des Oberarmknochens auf, in ganz geringer Weise (bei verschiedenen Knochen verschieden, aber nie besonders stark), von der vorderen Seite auf die hintere Seite ablenkend. Hieraus aber folgt, dass der Oberarmknochen denn doch nicht ganz gerade, sondern eine kleine spirale Drehung seines unteren Endes in Beziehung auf sein oberes Ende besitzt und damit hängen auch die verschiedenen Winkelwerthe, die Gegenbaur, Lucae, Welcker und Schmid bezüglich der Axen des unteren und oberen Endes des Oberarmknochens fanden, zusammen. Wenn zugegeben wird, dass der Verlauf der äusseren Kante des Oberarmknochens für die Drehung des Humerus nicht beweisend sei, so entsteht die Frage, ob denn nicht das Ergebniss der Stichelung der entkalkten Knochen, im Zusammenhange mit den Ergebnissen der Winkelmessungen obgenannter Autoren, doch als Beweis für die Drehung des Humerus herangezogen werden könnte.

Auf dies wäre zu erwidern, dass, wenn man Stichelungen anderer Röhrenknochen vornimmt, sich ähnliche Verhältnisse wie

---

[1] Die Torsion der scoliotischen Wirbelsäule. Stuttgart 1882.

[2] X. internationaler medicinischer Congress in Berlin 1890. Wiener Klinische Wochenschrift, 4. Jahrgang 1891, Nr. 1, S. 14.

am Oberarmknochen ergeben, wie denn auch die Stellung der Axen des oberen und unteren Endes anderer Knochen zu einander immer Winkelschwankungen zeigen. Es sei gestattet anzuführen, dass Gegenbaur selbst erwähnt, dass in Folge einer in sechs Fällen vorgenommenen Untersuchung des Verhältnisses der durch den Gelenkkopf und der durch die Condylen gelegten Axen von Oberschenkelknochen, wo sich Winkelwerthe von 10°, 7°, 17°, 12°, 22°, 4° ergaben, am Femur sich die untere Axe median hinter die obere stellte, ein dem Humerus analoges Verhältniss erscheine, „das man unter der allerdings hier noch nicht erwiesenen Voraussetzung eines anfänglichen Zusammenfallens beider Axen gleichfalls als Drehung um die Längsaxe bezeichnen könnte."

Es erscheint mir überflüssig, mit Zahlen über Winkelmessungen menschlicher und thierischer Knochen zu kommen, da schon mehrere diesbezügliche Untersuchungen vorliegen und mit einfachen Worten gesagt werden kann, die langen Knochen sind alle eben niemals vollkommen gerade, sondern alle zeigen eine mehr minder starke, bei verschiedenen Individuen verschieden stark entwickelte Spirale, wie ja auch Fischer[1] die Spiralform als ein für die meisten Knochen giltiges Gesetz aufstellt.

Es wäre vielleicht noch zu erwähnen, dass Gefässe, und seien es nur kleine Zweige, Nerven einen mathematisch geraden Weg meist vermeiden, sondern in deutlicher oder kaum merkbarer Spirale ihren Weg nehmen. (Wie besonders entwickelt ist doch die Spiralform bei den Pflanzen.) Indem so die Spirale für die meisten, wenn nicht für alle Knochen besteht, so geht hervor, dass die von Gegenbaur besonders nachgewiesene Drehung des Humerus nicht in dem Sinne der Martins'schen Theorie zu verwerthen ist. Ich muss mich in dieser Beziehung den oberwähnten Angaben Schmid's, Albrecht's und Hatschek's ganz anschliessen. Ich glaube von einer weiteren Erörterung der gestellten Frage hinsichtlich der Verwerthbarkeit der sogenannten Drehung des Humerus (welche vielleicht besser als Spirale bezeichnet werden dürfte und ihm allein nicht eigenthümlich ist), als Ursache einer Lageveränderung des distalen Endes des

[1] Über das Winden (Axendrehung, Torsion) beim Wachsthum der Thiere. Centralblatt für Chirurgie. Jahrgang 1866, Nr. 13.

Humerus, und damit des Vorderarmes und der Hand absehen zu können, umsomehr als aus dem Nachfolgenden sich ergeben wird, dass eine Drehung des Humerus im Martins-Gegenbaur'-schen Sinne als vollständig ausgeschlossen betrachtet werden muss.

Es ist richtig, dass für die Homologisirung der oberen und unteren Extremität beim Menschen, obwohl, was die knöchernen Gebilde anbelangt, dieselbe von Gegenbaur sehr treffend und unanfechtbar erwiesen wurde, immer das störend eintrat, dass bei supinirtem Vorderarme der Radius aussen, Ulna innen u. s. w. zu liegen kommen, während die homologen Gebilde der unteren Extremität entgegengesetzt, Tibia innen, Fibula aussen u. s. w. zu liegen kommen und dass, bevor noch Hatschek mit seinen Ansichten auftrat, die Martins-Gegenbaur'sche Theorie von der Drehung des Humerus die Schwierigkeiten beseitigte. Dies gilt aber nur für den Menschen; denn bei den übrigen Säugethieren z. B. befinden sich ja die Knochen der vorderen und hinteren Extremität, wenn man von der entgegengesetzten Stellung des Ellenbogen- und Kniegelenkes absieht, in gleicher Stellung; wollte man für den Humerus der Vierfüssler die Drehungstheorie auch anwenden, so käme es dahin, dass, wenn man das untere Ende des Humerus zurückdreht und den Vorderarm und die Hand folgen lässt, dass wohl eine gleichsinnige Stellung des Ellenbogengelenkes und Kniegelenkes zu Stande kommt, die Knochen des Vorderarmes und der Hand zu denen des Unterschenkels und des Fusses aber verkehrt liegen. Für die Vierfüssler konnte daher die Drehungstheorie nie Geltung besitzen.

Soviel mir bekannt und wie wohl aus der Lehre der Theorie hervorgeht, wurde die obere Extremität immer in Supinationsstellung des Vorderarms zum Vergleiche mit der unteren Extremität herangezogen und betont, in dieser Stellung sei eine Homologisirung unmöglich, denn die Tibia liege innen und Fibula aussen und beim Vorderarm sei es mit den unzweifelhaft homologen Gebilden dem Radius und der Ulna gerade verkehrt. Es sei gestattet anzuführen, dass die Voraussetzung, Tibia liege innen und die Fibula nach aussen von ihr, nicht richtig ist. Ein aufmerksamer Blick auf den Unterschenkel eines Menschen- oder Säugethierskelettes lehrt, dass die Axen bei den Knochen

nicht parallel liegen, sondern sich kreuzen, das obere Ende der Fibula liegt nicht aussen, sondern aussen und hinten vom oberen Ende der Tibia; auch das untere Ende der Fibula liegt nicht strenge nach aussen vom unteren Ende der Tibia, sondern gering hinten und aussen. Kurz gesagt, die Unterschenkelknochen befinden sich in einer Pronationsstellung.

Wenn die Knochen des Unterschenkels wirklich parallel liegen würden, so würde die Kreuzungsstellung der Vorderarm knochen, bei den Säugethieren z. B., es dahin bringen, dass die Frage auftaucht, wie so es denn komme, dass trotz der gleichartigen allgemeinen Stellung die Vorderarmknochen gekreuzt stehen, während die des Unterschenkels parallel stehen. Wenn aber die Knochen des Unterschenkels nicht parallel stehen, sondern die Fibula sich etwas hinter die Tibia schmiegt, wie es die Ulna im Verhalten zum Radius thut, so fällt die Schwierigkeit, die auftauchte, hinweg.

Wenn nun auch die Unterschenkelknochen des Menschen keine rein parallele Stellung besitzen, so war es in einer Hinsicht gefehlt, jene Stellung des Vorderarmes durch die Drehung des Humerus zu bewirken, wo dann Radius (innen) und Ulna (aussen) zu einander parallel lagern.

Die Supinationsstellung des Vorderarmes, es ist jetzt nur vom Menschen die Rede, ist eine erzwungene Lage und als solche ist sie von vorneherein für die Homologisirung der Extremitäten nicht zu verwerthen. Die natürliche Lage ist die Pronationsstellung und betrachtet man diese, so zeigt sich, dass die Gegensätze zwischen Unterschenkel und Fuss einerseits, Vorderarm und Hand bedeutend schwächer werden; die Vorderarmknochen kommen in eine ähnliche Lage zu liegen wie die des Unterschenkels, und der Daumen nähert sich in seiner Lage bedeutend der der grossen Zehe. Wenn man aber die falsche Ansicht von der parallelen Stellung der Unterschenkelknochen hegt, dann wird die in der Pronationsstellung auftretende Kreuzung der Vorderarmknochen im starken Gegensatze zu denen des Unterschenkels stehen.

Trotzdem, dass sich bei pronirtem Vorderarm die bei supinirtem scharf hervortretenden Gegensätze zwischen Unterschenkel und Vorderarm u. s. w. abschwächen, ist diese Stellung

doch nicht hinreichend, um ohne Schwierigkeiten die Homologisirung vorzunehmen.

Für die Homologisirung der oberen und unteren Extremität ist unbedingt das erste Erforderniss, dass die Stellung derselben eine vollkommen gleiche sei; sie muss aber nicht nur eine gleiche, sondern auch eine natürliche sein.

Für die Homologisirung bildete immer die untere Extremität das Vergleichsobject, und da die obere Extremität eine andere Lagerung besitzt, so schloss man, dass sie ursprünglich eine andere Lage, gerade eine solche, wie die untere Extremität besessen. Es kann mit Recht die Frage entstehen, ob denn die untere Extremität, die bei den Menschen und Säugethieren in den einzelnen Theilen wohl in gleicher Weise gelagert ist, das Vergleichungsobject abgeben kann. Es könnte ja sein, dass die obere Extremität eine ursprüngliche Lagerung zeigt und dass die untere Extremität eine Lageveränderung eingegangen; oder was auch möglich, beide Extremitäten hätten eine Lageveränderung durchgemacht und es können die Extremitäten in der Weise wie sie jetzt lagern, keine für die andere das Vergleichungsobject abgeben.

Betrachtet man die Stellung der hinteren Extremität eines Salamanders, so ist sie anders als z. B. beim Hund; dies allein beweist schon, dass die untere Extremität bei den höheren Wirbelthieren eine Lageveränderung durchgemacht haben muss, und dass sie sohin in der Lage, wie sie angetroffen wird, nicht das Vergleichungsobject für die obere Extremität abgeben kann.

Hatschek hat das Wesentliche der Sache getroffen, indem er, die Drehungstheorie abweisend, zeigte, dass die obere und untere Extremität der Säugethiere eine Lageveränderung eingegangen sind, in der Weise, wie oben angeführt wurde. Hatschek sagt: Bei den Säugethieren ist der Stiel der vorderen Extremität nach rückwärts, der der hinteren nach vorwärts gedreht. Die Drehung erfolgte einerseits im Schulter- anderseits im Hüftgelenke; der stützende Theil hat sich bei der vorderen und hinteren nach vorne gedreht und da die Drehung bei der vorderen Extremität im entgegengesetzten Sinne als im Schultergelenk geschah, erfolgte die Kreuzungs-Pronationsstellung der Vorderarmknochen, während bei der hinteren, wo der stützende Theil sich gleich-

sinnig mit dem Hüftgelenk nach vorne drehte, die Parallelstellung der Unterschenkelknochen aufrecht erhalten bleiben konnte. Hatschek spricht nur von Säugethieren; da er aber den Menschen nicht ausdrücklich erwähnt, so scheint es mir, als gelten seine Auseinandersetzungen für den Menschen nicht; die Verhältnisse der Stellung der Extremitäten beim Menschen sind doch andere als bei den auf vier Füssen einherschreitenden Säugethieren. Um Irrthümern vorzubeugen, erscheint es am besten, Hatschek's Angaben nur für die Vierfüssler gelten zu lassen.

Um die Extremitäten bei diesen homologisiren zu können ist es nach den Angaben Hatschek's daher nothwendig, vorerst eine Lageveränderung sowohl der vorderen als unteren Extremität vorzunehmen, und zwar im rückläufigen Sinne. Führt man aber dieses aus, so erlangt man es wohl, dass die Streckseiten, respective Ellbogengelenk und Kniegelenk nach aussen zu liegen kommen, aber durch die Zurückdrehung des stützenden Theiles kommen ihre Palmar- respective Plantarseiten ebenfalls nach aussen zu liegen, was bei der vorderen Extremität durch eine ausgeführte Supination leichter, bei der hinteren aber schwerer zu erreichen ist. Die Streckseiten des Ellbogengelenkes und Kniegelenkes sehen nach erfolgter Rückdrehung nach aussen, aber auch die Beugeseiten der stützenden Theile, obwohl Daumen und grosse Zehe gleichsinnig nach hinten gerichtet sind.

Hatschek hat entschieden das Verdienst, auch eine Lageveränderung der hinteren Extremität für die Zwecke der Homologisirung herangezogen zu haben; dass trotzdem die Sache noch immer nicht vollkommen stimmt, wird aus später anzuführenden Gründen ersichtlich sein.

Um nun auf die Frage der Stellung der Extremitäten zum Zwecke des Vergleiches beim Menschen zurückzukommen, ist es nothwendig, dass das Vergleichungsobject gesucht werde, ob dasselbe die obere oder die untere Extremität abzugeben habe, kurz gesagt, welches denn die richtige Stellung sei, in welcher beide Extremitäten mit einander ohne Schwierigkeiten verglichen werden könnten.

Zur Lösung dieser Frage gibt uns die vergleichende Anatomie und die Entwickelungsgeschichte die Mittel an die Hand.

Die Versuche beim Menschen eine Homologisirung der oberen und unteren Extremität, ohne Schwierigkeiten herbeizuführen, sind sämmtlich gescheitert. Ein Theil der Ursachen hiefür ist darin zu suchen, dass man beim Menschen in aufrechter Stellung seine Extremitäten untersuchte. Bei den Vierfüsslern, wo für die Homologisirung nicht so scharfe Gegensätze bestehen als beim Menschen, ist die Lage der Vorderarmknochen und Unterschenkelknochen die gleiche. Will man die Extremitäten des Menschen in Einklang bringen mit denen der Vierfüssler, so ist das erste Erforderniss, dass auch der Mensch in vierfüssiger Stellung betrachtet werde; aber nicht einfach in der Weise, dass man ein künstlich gefasstes Skelet auf die vier Extremitäten zu stehen bringt, sondern in der Weise, dass der Lebende den Gang auf Vieren einschlägt; nach der Lagerung der Knochen bei diesem kann dann ein Skelet entsprechend hergestellt werden.

Hiebei zeigt sich, dass der Mensch auf Vieren nur im Passe, also den natürlichen Gang der Thiere gehen kann und dass die Extremitäten fast gleich stehen, wie bei den anderen Vierfüsslern. Die geringsten Veränderungen hat die untere Extremität eingegangen; sie wurde im Hüft- und Kniegelenke gebeugt und mit letzterem nothwendigerweise etwas einwärts rotirt. Die obere Extremität hat sich vollends pronirt, aber auch im Schultergelenk so stark nach einwärts gedreht, dass das Tuberculum majus statt nach aussen, nach vorne sieht; der ganze Schultergürtel sucht dieser starken Einwärtsdrehung des Oberarmes zu folgen in der Weise, dass die Scapula mit ihrer Gelenkfläche die beste Stütze für den stark einwärts rotirten Oberarm abzugeben im Stande ist. Die Veränderungen der Stellung der oberen Extremität sind namentlich bei der, die sich in Schreitstellung befindet, sehr deutlich. Kurz gesagt, alle Knochen streben jene Stellung anzunehmen, wie sie denen der vorderen Extremität der Vierfüssler dauernd zukommt, und wenn dies nicht ganz erreicht wird, so ist ja die Ursache darin zu suchen, dass bei der letzteren die vordere Extremität zeitlebens ein Stützorgan ist, während beim Menschen sie nur willensweise als solches verwendet wird.

In der vierfüssigen Stellung des Menschen gehen die Extremitäten solche Lageveränderungen ein, dass ihre Homologie mit denen der Vierfüssler unschwer durchzuführen ist. Und begegnet

bei den Vierfüsslern die Homologisirung der Extremitäten keinen Schwierigkeiten, so werden diese auch für den Menschen wegfallen, insoferne er nicht in aufrechter Stellung, sondern auf allen Vieren zum Vergleiche herangezogen wird.

Es ist hier die Stelle zu erwähnen, dass Martins hervorhebt, dass die Stellung der Axe des Humeruskopfes beim Menschen und den anthropomorphen Affen im Verhältniss zu der des Femurhalses eine andere sei als bei den Land- und Wassersäugethieren. Während sie beim ersteren in einer Ebene und senkrecht gegen die Vertebrosternalebene gerichtet sind, kommt es bei letzteren dahin, dass Femurhals und Kopf wie beim Menschen und den anthropomorphen Affen gestellt sind, aber der Humeruskopf steht parallel zur Vertebrosternalebene (schaut nach hinten); demgemäss muss bei den Land- und Wassersäugethieren der Humeruskopf um 90° gedreht sein.

Gegenbaur schon äusserte hierüber sein Bedenken: „Die Drehung bezieht sich nämlich dann nicht mehr auf den Humerus allein, sondern auf ihn und seine Stellung zum Körper, wodurch die in Betracht zu ziehenden Instanzen ausserordentlich complicirt werden. Will man hierauf eingehen, so müsste die Stellung der Scapula vor allem berücksichtigt werden."

Es ist richtig, was Martins angibt, dass beim Menschen Humeruskopf und Femurkopf nach einwärts schauen, während bei den Säugethieren dies nur der Femurkopf thut, und der des Humerus nach hinten schaut, so dass das beim Menschen nach aussen liegende Tuberculum majus bei den Säugethieren nach vorne zu liegen kommt.

Die, wenn man schon so will, eigenthümliche Stellung des Humeruskopfes des Menschen im Vergleiche zu den Säugethieren ist nur eine Folge des aufrechten Ganges. Befindet sich der Mensch in der vierfüssigen Stellung, so verschiebt sich der Schultergürtel und mit ihm der Humerus, und es sieht der Humeruskopf nach hinten, Tuberculum majus nach vorne, geradeso wie bei den übrigen Säugethieren und der hervorgehobene Unterschied in dieser Beziehung zwischen Mensch und Säugethier fällt weg.

Es ist hier ferner der Ort, aufmerksam zu machen, dass Henke und Reyher angeben, dass bei menschlichen Embryonen

aus dem Schluss des zweiten Monates, der Humeruskopf ebenso wie beim Hunde seine volle Convexität nach hinten richtet, derselbe also mit einem Schnitte, welcher ihn vom Tuberculum majus her in zwei gleiche Hälften theilt, die Drehungsaxe der Trochlea im rechten Winkel schneidet. An Erwachsenen aber würde ein so durch den Humeruskopf gelegter Schnitt parallel zur Drehungsaxe des Humerus sein oder sie nur in sehr kleinem Winkel schneiden. Die Orientirung hierin wird auch noch weiter durch die Berücksichtigung der Sulcus intertubercularis und der Bicepssehne erleichtert. Dass diese Änderung in der Stellung der beiden Gelenksflächen zu einander an einer Drehung des Humerus in sich selbst und um seine Längsachse abhängig sein könnte, wird durch den spiraligen Verlauf seiner Kanten beim ausgetragenen Kinde und später wahrscheinlich gemacht. Diese Umformung muss sich aber schon in der ersten Hälfte des intrauterinen Lebens vollziehen.[1]

Diesen Angaben sind dieselben Bedenken, die Gegenbaur bezüglich der ähnlich sich verhaltenden Angaben von Martins äussert, entgegenzustellen. Henke und Reyher berücksichtigen nicht die Stellung des Schultergürtels. Wenn dieser anders steht, so muss auch nothwendigerweise der Humeruskopf anders stehen und während des embryonalen Lebens findet man in der That eine andere Stellung der Schultergürtel als an Erwachsenen, worüber später Näheres angeführt wird; ebenso hat ja auch der Hund eine andere Stellung des Schultergürtels als der erwachsene Mensch. Selbst wenn man den Hund oder ein anderes Säugethier aufrichtet, dass es auf den zwei hinteren Extremitäten, wie der Mensch steht, so gewahrt man sofort, dass die Fossae glenoidalis scapulae bei ersteren nach vorne, bei letzteren lateral gerichtet sind; dementsprechend auch die Stellung des Humeruskopfes eine verschiedene sein muss. Gibt man aber den Schultergürteln bei Thier und Mensch gleiche Stellung, so sind auch die Humerusköpfe gleich gerichtet.

Die Befunde, die Henke und Reyher bei menschlichen Embryonen hinsichtlich der anderen Stellung des Kopfes des

---

[1] Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, LXIX. Bd. 3. Abth.. S. 252.

Humerus als bei Erwachsenen machten, sind vollkommen richtig, ich kann sie auch bestätigen aber sie übersahen, dass auch die Scapula, beziehungsweise der Schultergürtel bei Embryonen eine andere Stellung als bei Erwachsenen aufweist, was zum Theile aus der von ihnen gegebenen Abbildung, Fig. 32, Taf. IV, erkenntlich ist.

So sind die Befunde Henke's und Reyher's, der Erklärung der Änderung der Stellung der Gelenkenden des Humerus durch eine Drehung des Humerus in sich selbst um seine Längsachse hinfällig, ja sie beweisen, dass eben im Schultergürtel Stellungsveränderungen vor sich gegangen sein müssen.

Aus allem Gemeldeten ist ersichtlich, dass für die Beurtheilung der späteren Zustände der Lagerungen der Extremitäten es von grösster Bedeutung ist, die im Laufe der Entwickelung eintretenden Veränderungen zu kennen, und dementsprechend seien in den folgenden Zeilen die entwicklungsgeschichtlichen Verhältnisse einer Untersuchung unterzogen. Hinsichtlich der Entwicklung der Lageveränderungen der Extremitäten liegen schon genauere Angaben von Kölliker vor, und es sei gestattet, dieselben hier ausführlich anzuführen. Kölliker[1] sagt:

„Wir beginnen diesen Paragraphen mit einer kurzen Schilderung der Entwicklung der äusseren Form der Glieder, weil dieselbe für das Verständniss der Homologien der vorderen und hinteren Extremität von grösster Bedeutung ist."

„Zur Zeit, wo die Extremitäten in den ersten Spuren sichtbar sind, stellen dieselben wesentlich gleich beschaffene kurze Stummelchen dar, welche da, wo die Visceralplatten enden, seitlich vom Rumpfe abstehen, und wie die späteren Zustände lehren, ihre Streckseite dorsalwärts wenden und die spätere Radial- (Tibial)- Seite kopfwärts gerichtet oder am proximalen Rande zeigen. Mit zunehmendem Wachsthume legen sich die Glieder immer mehr ventralwärts dem Leibe an und stellen sich auch nach und nach etwas schief nach hinten, so jedoch, dass die vordere Extremität stärker geneigt ist, als die hintere Gliedmasse. Gleichzeitig hiemit tritt auch die erste Gliederung auf, indem

---

[1] Kölliker, Entwicklungsgeschichte, Leipzig 1879, S. 487 und Grundriss, Leipzig 1884, S. 224.

Hand und Fuss von der übrigen Gliedmasse sich abschnüren. Nicht viel später erscheint dann auch an dem noch sehr kurzen Anfangstheile der eigentlichen Gliedmasse die erste Andeutung einer Scheidung in zwei Abschnitte dadurch, dass am Arme der Ellbogen als eine nach hinten gerichtete Convexität und am Beine das Knie als eine leichte Wölbung nach vorne auftritt, wie solches alle besseren Abbildungen junger Embryonen wiedergeben (Man vergl. bes. A. Ecker, Icones phys. Taf. XXVI, Fig. 9 u.12). Mit diesem bereits im zweiten Monate auftretendem Unterschiede, der immer ausgesprochener wird, ist die wichtigste Verschiebung beider Glieder angelegt und man kann denselben mit Humphry (On the fore and hind limbs in vertebrates in Journal of Anat. X 1876, p. 659) auch so ausdrücken, dass man sagt, die vordere Extremität rotire aus ihrer primitiven lateralen Stellung allmälig um ihre Längsaxe nach der distalen Seite, während bei der hinteren Gliedmasse das Umgekehrte statthabe, was dann die weitere Folge nach sich zieht, dass am Arme die Streckseite an die distale, am Beine an die proximale Seite zu liegen komme. Die eigentlichen Ursachen, welche die verschiedenen Drehungen der beiden Glieder bedingen, sind annoch ganz unklar, nur scheint mir soviel sicher zu sein, dass Wachsthumserscheinungen sowohl in den Extremitäten selbst, als in deren Nachbarschaft bei denselben eine Hauptrolle spielen, und Muskelwirkungen ganz ausgeschlossen sind, letztere vor Allem aus dem Grunde, weil der Anfang der besprochenen Gestaltung in eine Zeit fällt, in der die Muskeln noch in der ersten Anlage begriffen sind. Als gestaltende Momente der Extremitäten hätte man wohl vor Allem anzusehen die Vorgänge bei der Bildung des Extremitätengürtels, des Thorax und der Bauchwand. Dass letztere gar nicht so unwichtig sind, scheint vor Allem die Stellung der Hände zu lehren, die schon sehr früh in Pronationsstellung treten dadurch, dass die stark heranwachsende Lebergegend den distalen (ulnaren) Rand derselben hebt.“

„Sei dem wie ihm wolle, so geht aus dem Gesagten auf jeden Fall soviel mit Sicherheit hervor, dass ursprünglich Arm und Bein genau dieselbe Stellung haben und dass die Momente, welche die spätere verschiedene Lagerung und Krümmung derselben bewirken, schon in der frühesten Fötalzeit an beiden Gliedmassen

3*

wirksam sind. Man wird daher der Drehung des Armes nach der distalen Seite, die des Beines nach der proximalen Seite entgegenzustellen haben und ausserdem auch die früh eintretende Pronation der Hand ins Auge fassen müssen, um ein Verständniss der bleibenden Verhältnisse zu gewinnen. Anders ausgedrückt, müssen die Homologien der beiden Extremitäten nach ihrer frühesten fötalen Stellung bestimmt werden und sind daher alle Extensorengruppen einander gleichwerthig und ebenso alle Flexorenabtheilungen, sowie Radius und Tibia und Ulna und Fibula.“

Die Angaben Kölliker's kann ich völlig bestätigen, wie auch Hertwig die gleichen Mittheilungen macht. Hertwig[1] sagt: „Bei ihrer Vergrösserung legen sich die Gliedmassen der Bauchfläche des Embryo an und sind dabei schräg von vorne nach hinten gerichtet, und zwar die vordere mehr als die hintere. Bei beiden liegt ursprünglich die spätere Streckseite dorsal, die Beugeseite ventral. Sowohl der radiale wie der tibiale Rand mit dem Daumen und der grossen Zehe sind kopfwärts und der fünfte Finger und die fünfte Zehe sind schwanzwärts gerichtet. Hieraus, sowie aus der Annahme, dass die Gliedmassen mehreren Rumpfsegmenten angehören, erklären sich einige Verhältnisse in der Vertheilung der Nerven der oberen Extremität. Es wird nämlich am Arme „die radiale Seite von Nerven versorgt (Axillaris Musculus cutaneus), deren Fasern auf den fünften bis siebenten Cervicalnerven zurückzuführen sind. An der ulnaren Seite finden wir dagegen Nerven (Nervus cutaneus medialis, medius und ulnaris), deren Entstehung aus dem unteren secundären Stamme des Plexus ihre Abstammung aus den achten Hals- und ersten Dorsalnerven unschwer erkennen lässt.“ (Schwalbe).

„Im weiteren Fortgange der Entwicklung verändern die beiden Gliedmassen ihre Ausgangsstellung, und zwar die vordere im höheren Grade als die hintere, indem sie sich um ihre Längsaxe in entgegengesetzter Richtung drehen. Auf diese Weise kommt am Oberarme die Streckseite nach hinten, am Oberschenkel nach vorn zu liegen. Radius und Daumen sind jetzt lateralwärts, Tibia und grosse Zehe medianwärts gelagert. Diese Lageveränderungen sammt Drehung sind bei Bestimmung der Homologien von vorderer und hinterer Extremität naturgemäss in

[1] Entwicklungsgeschichte, Jena 1890, 3. Aufl., S. 527.

Rechnung zu bringen, so dass Radius und Tibia, Ulna und Tibula einander entsprechen."

Als besonders wesentlich ist aus dem Angeführten Folgendes hervorzuheben:

In den ersten Zuständen haben vordere und hintere Extremität beim Menschen und den übrigen Säugethieren eine vollständig gleiche Lage. Die Streckseiten sind nach aussen (resp. dorsal), die Beugeseiten nach innen (resp. ventral) gerichtet; der radiale Rand und Daumen, wie auch der tibiale Rand und die grosse Zehe liegen proximalwärts, der ulnare Rand und der fünfte Finger, der fibulare Rand und fünfte Zehe distalwärts. Es zeigen sich bei den lateralwärts abstehenden stummelähnlichen Extremitäten des Menschen und der Säugethiere dieselben Verhältnisse, wie sie Hatschek für die horizontal gestellten Flossen der Selachier und Extremitäten der Salamanderlarven entwickelt hat und worüber früher berichtet wurde. In diesen ersten Zuständen lassen sich die Extremitäten der höchsten Wirbelthiere mit den Flossen der niedersten homologisiren.

Von einer Drehung der ganzen Extremität oder ihrer einzelnen Theile ist keine Spur vorhanden, und es ist klar, dass die Nerven, die vom Stamme zu den Extremitäten ziehen, in der Weise verlaufen, dass keine Torsion der Bündel vorhanden ist und dass einer hinter dem andern liegen muss.

Sieht man im Laufe der weiteren Entwicklung in der von Kölliker treffend geschilderten Bildung der Pronationsstellung des Vorderarmes und der Hand ab, so ergeben sich folgende Lageveränderungen:

1. Wendung der lateral abstehenden flossenartigen Extremitäten nach innen, so dass sie sich mit der ventralen Seite der Vorderfläche (Unterfläche) des Stammes nähern.

2. Die mittlerweile weiter entwickelten und Gliederung aufweisenden Extremitäten neigen sich schwanzwärts, und zwar die obere mehr als die untere. (Kölliker.)

3. Die obere Extremität rotirt als Ganzes distalwärts, so dass die Streckseite distalwärts zu liegen kommt, während die untere Extremität ebenfalls als Ganzes proximalwärts rotirt, so dass die Streckseite proximalwärts zu liegen kommt.

Zu diesen aus Kölliker's Beschreibungen entnommenen Angaben hätte ich nach Untersuchung an den mir zur Verfügung stehenden Embryonen wie auch Abbildungen hinzuzufügen:

Ad 2. Eine Neigung distalwärts kann ich nur an der oberen Extremität wahrnehmen, der Grad der Neigung ist verschieden bei verschiedenen Embryonen und beträgt beiläufig 67°, 64°, 64°, 32°, 45°, 19°, 10° und 5° von jüngeren zu älteren fortschreitend. Die untere Extremität ist nicht distalwärts geneigt, sondern steht horizontal (aufrechte Wirbelsäule), ja sie kann sogar leicht proximalwärts geneigt sein.

Ad 3. Die Extremitäten rotiren nicht in gleich starkem Grade; die obere stärker als die untere. Die Rotation bei der oberen ist nicht eine solche, dass das Ellbogengelenk streng distalwärts gerichtet ist, sondern noch immer etwas lateral (dorsalwärts, Embryo auf dem Bauche liegend gedacht) sieht; bei der unteren Extremität richtet sich das Kniegelenk nicht rein proximalwärts, sondern ebenfalls etwas lateral, und zwar mehr als bei dem Ellbogengelenke der Fall. Das Ellbogengelenk hat früher seine definitive Lage erreicht als das Kniegelenk; an der Richtung des Ellbogengelenkes wird nichts mehr Wesentliches geändert, denn dieses Gelenk sieht beim Erwachsenen niemals genau nach hinten (dorsalwärts), sondern immer etwas lateralwärts. Anders das Kniegelenk, welches beim Erwachsenen fast ganz nach vorne schaut, und nur noch beim Neugebornen sehr stark lateral gerichtet ist.

Diese eintretende Drehung der Extremitäten als Ganzes, und zwar im entgegengesetzten Sinne, betont auch Hatschek. Während aber Hatschek sich näher ausspricht und sagt, dass die Drehung im Schulter- und Hüftgelenk erfolge, äussern sich Kölliker und Hertwig und auch Humphry nicht darüber. Und hier aber liegt ein Theil des Schwerpunktes der ganzen Frage.

Es ist ungemein wichtig zu wissen, wo die Drehung der Extremitäten vor sich gehe und dass man sich dahin genau ausspreche; denn die Verhältnisse bei der oberen und unteren Extremität sind ja nicht die gleichen. Der Beckengürtel ist unbeweglich, der Schultergürtel beweglich. Während bei der unteren Extremität die Drehung nur im Hüftgelenke

stattfinden kann, ist bei der oberen die Möglichkeit gegeben, dass einer Drehung im Schultergelenke auch noch eine Drehung des Schultergürtels folgen kann, oder dass das Schultergelenk sich vielleicht bei der Drehung gar nicht betheiligt, so dass eine Lageveränderung der oberen Extremität überhaupt nur durch eine Drehung des Schultergürtels zu Stande kommt. Hiefür müssen Beweise erbracht werden.

So viel geht hervor, dass bei der unteren Extremität sich eine Torsion der Gelenkskapsel und des Lig. teres im Sinne der Einwärtsdrehung und bei der oberen Extremität entweder eine Torsion der Schultergelenkskapsel im Sinne der Auswärtsdrehung und eine Retroflexion oder eine Drehung des Schultergürtels oder beides zugleich sich nachweisen lassen muss.

Weiters müssen die gesammten Nerven, die früher in geordneter Weise einer hinter dem anderen zur Extremität zogen, sowohl bei der oberen als bei der unteren Extremität sich torquirt (und zwar im entgegengesetzten Sinne) erweisen. (Von den Muskeln und Gefässen, die vom Stamme zu den Extremitäten gehen, sehe ich einstweilen ganz ab.)

Eine weitere Untersuchung der embryonalen Lageveränderungen der Extremitäten ergibt, dass bei den vierfüssigen Säugethieren weitere nicht mehr eintreten, und dementsprechend finden wir bei diesen im fertigen Zustande dieselbe Stellung der Extremitäten, welche im embryonalen Leben erlangt wurde. Anders aber müssen die Verhältnisse liegen, bei den auf den hinteren Extremitäten sich stützenden oder einherschreitenden Menschen.

Wenn das Kind geboren, liegen dieselben Verhältnisse vor, die bis nun im embryonalen Zustande angetroffen wurden. Erst wenn das Kind sich aufzurichten, zu gehen anfängt, erfolgt eine weitere Veränderung namentlich an der unteren Extremität, die stärker einwärts rotirt und aus der Beugelage in die extreme Strecklage sich begibt, dementsprechend die vordere Kapselwand des Hüftgelenkes zur weiteren Spannung und zu einer extremen Torsion kommen muss.

Die Folge des aufrechten Ganges ist, dass beim Menschen im Vergleiche zur hinteren Extremität der Säugethiere eine Stellungsveränderung auftritt. Letztere stützen sich auf einer im Hüftgelenke mässig adducirten, einwärts rotirten und gebeugten Extremität, während der Mensch auf einer im Hüftgelenke mässig adducirten, einwärts rotirten und extrem gestreckten Extremität sich stützt und geht; durch eine Beugung des Hüftgelenkes des Menschen wird genau dieselbe Stellung der unteren Extremität erzielt, wie sie dauernd den Vierfüsslern zukommt. Umgekehrt sollen die Letzteren nur auf den hinteren Extremitäten einherschreiten, so muss bei denselben eine weitere Lageveränderung durch Streckung im Hüftgelenke eintreten.

Anlangend die Beziehungen der oberen Extremität, so ist in der Stellung der oberen Extremität nach der Geburt im Verhalten zum embryonalen Zustande nichts Besonderes hervorzuheben, als dass die Neigung nach abwärts bei Aufrichtung des Stammes stärker wird, so dass der Oberarm parallel zum Stamme steht, die früher erwähnten Winkel sich 0° nähern. Diese weitere Neigung der Extremität nach der Geburt muss durch eine Retroflexion im Schultergelenke oder Drehung des Schultergürtels oder durch beides zugleich erfolgen, in ähnlicher Weise, wie der Vorgang während des embryonalen Lebens stattfand.

Die aufrechte Stellung des Menschen hat also in Beziehung zur embryonalen Lage der Extremitäten eine nach der Geburt auftretende Lageveränderung im Gefolge, die sich darin kundgibt, dass im Hüftgelenke eine weitere Einwärtsrotirung und extreme Streckung auftritt, während die obere Extremität sich einfach stärker neigt, so dass der Oberarm parallel zum Stamme zu liegen kommt.

Aus all dem Angeführten geht hervor, dass die Extremitäten beim Menschen sehr wichtige Stellungsveränderungen durchgemacht haben, die obere Extremität in anderer Weise als die untere, und dass es daher nicht gestattet ist, beim Menschen die Extremitäten in der Weise wie sie sich bei dessen aufrechter Stellung darbieten, zum gegenseitigen Vergleiche heranzuziehen.

Eine fehlerlose Homologisirung der Extremitäten beim Menschen lässt sich nur dadurch ausführen, dass man beiden

Extremitäten jene Stellung zu geben sucht, die sie während des embryonalen Lebens hatten, wo anfänglich die eine so lagerte wie die andere. Die während des embryonalen Lebens und zum Theil nach der Geburt aufgetretenen Lageveränderungen müssen also rückläufig gemacht werden.

Die bei Embryonen klar zu Tage tretenden und leicht zu beobachtenden Lageveränderungen der Extremitäten müssen natürlicherweise, wie ja auch schon grösstentheils erläutert wurde, Lageveränderungen der inneren Theile im Gefolge haben, welche nachzuweisen sein müssen. Bei Besprechung dieser Sache sollen nur die Verhältnisse beim Menschen berücksichtigt werden, denn für die Vierfüssler lassen sich die Verhältnisse leicht ableiten.

Während bei der unteren Extremität wegen der Feststehung des Beckengürtels einfachere Verhältnisse vorliegen, und ihre Lageveränderung durch eine Adduction, eine Rotation nach einwärts und Streckung im Hüftgelenke erfolgte, ist bei der oberen Extremität noch zu erörtern, ob die Lageveränderung, die (wenn wir, wie bei der unteren Extremität jene Stellung als Ausgangspunkt wählen, wo sie, wie eine Flosse lateral vom Stamme wegsteht) sich darin kundgibt, dass sie mit der ventralen Fläche, die bei der Flossenstellung senkrecht auf die Medianebene stand, zu dieser sich parallel stellt (adducirt), dann distalwärts rotirt und sich soweit distal neigt, dass der Oberarm parallel zur Längsachse des Stammes steht, mittelst des Schultergelenkes oder des Schultergürtels oder mittelst beider erfolgte.

Dass die erwähnten Stellungsveränderungen der unteren Extremität im Hüftgelenke einzig und allein vor sich gingen, lässt sich durch die Verhältnisse des Gelenkes und seiner Kapsel, wie sie beim Erwachsenen (im aufrechten Stande) angetroffen werden, äusserst leicht nachweisen. Das Hüftgelenk ist in dieser Stellung extrem gestreckt, einwärts rotirt und mässig adducirt und entsprechend diesen Verhältnissen sind alle Kapselfasern um den Schenkelhals geschlungen, torquirt und gespannt, ebenso ist das Lig. teres torquirt. Durch eine Beugung, mässige Adduction und Auswärtsrotirung aber wird die Spannung und Torsion der Kapselbänder und des Lig. teres aufgehoben, alle

Die Folge des aufrechten Ganges ist, dass beim Menschen im Vergleiche zur hinteren Extremität der Säugethiere eine Stellungsveränderung auftritt. Letztere stützen sich auf einer im Hüftgelenke mässig adducirten, einwärts rotirten und gebeugten Extremität, während der Mensch auf einer im Hüftgelenke mässig adducirten, einwärts rotirten und extrem gestreckten Extremität sich stützt und geht; durch eine Beugung des Hüftgelenkes des Menschen wird genau dieselbe Stellung der unteren Extremität erzielt, wie sie dauernd den Vierfüsslern zukommt. Umgekehrt sollen die Letzteren nur auf den hinteren Extremitäten einherschreiten, so muss bei denselben eine weitere Lageveränderung durch Streckung im Hüftgelenke eintreten.

Anlangend die Beziehungen der oberen Extremität, so ist in der Stellung der oberen Extremität nach der Geburt im Verhalten zum embryonalen Zustande nichts Besonderes hervorzuheben, als dass die Neigung nach abwärts bei Aufrichtung des Stammes stärker wird, so dass der Oberarm parallel zum Stamme steht, die früher erwähnten Winkel sich 0° nähern. Diese weitere Neigung der Extremität nach der Geburt muss durch eine Retroflexion im Schultergelenke oder Drehung des Schultergürtels oder durch beides zugleich erfolgen, in ähnlicher Weise, wie der Vorgang während des embryonalen Lebens stattfand.

Die aufrechte Stellung des Menschen hat also in Beziehung zur embryonalen Lage der Extremitäten eine nach der Geburt auftretende Lageveränderung im Gefolge, die sich darin kundgibt, dass im Hüftgelenke eine weitere Einwärtsrotirung und extreme Streckung auftritt, während die obere Extremität sich einfach stärker neigt, so dass der Oberarm parallel zum Stamme zu liegen kommt.

Aus all dem Angeführten geht hervor, dass die Extremitäten beim Menschen sehr wichtige Stellungsveränderungen durchgemacht haben, die obere Extremität in anderer Weise als die untere, und dass es daher nicht gestattet ist, beim Menschen die Extremitäten in der Weise wie sie sich bei dessen aufrechter Stellung darbieten, zum gegenseitigen Vergleiche heranzuziehen.

Eine fehlerlose Homologisirung der Extremitäten beim Menschen lässt sich nur dadurch ausführen, dass man beiden

Extremitäten jene Stellung zu geben sucht, die sie während des embryonalen Lebens hatten, wo anfänglich die eine so lagerte wie die andere. Die während des embryonalen Lebens und zum Theil nach der Geburt aufgetretenen Lageveränderungen müssen also rückläufig gemacht werden.

Die bei Embryonen klar zu Tage tretenden und leicht zu beobachtenden Lageveränderungen der Extremitäten müssen natürlicherweise, wie ja auch schon grösstentheils erläutert wurde, Lageveränderungen der inneren Theile im Gefolge haben, welche nachzuweisen sein müssen. Bei Besprechung dieser Sache sollen nur die Verhältnisse beim Menschen berücksichtigt werden, denn für die Vierfüssler lassen sich die Verhältnisse leicht ableiten.

Während bei der unteren Extremität wegen der Feststehung des Beckengürtels einfachere Verhältnisse vorliegen, und ihre Lageveränderung durch eine Adduction, eine Rotation nach einwärts und Streckung im Hüftgelenke erfolgte, ist bei der oberen Extremität noch zu erörtern, ob die Lageveränderung, die (wenn wir, wie bei der unteren Extremität jene Stellung als Ausgangspunkt wählen, wo sie, wie eine Flosse lateral vom Stamme wegsteht) sich darin kundgibt, dass sie mit der ventralen Fläche, die bei der Flossenstellung senkrecht auf die Medianebene stand, zu dieser sich parallel stellt (adducirt), dann distalwärts rotirt und sich soweit distal neigt, dass der Oberarm parallel zur Längsachse des Stammes steht, mittelst des Schultergelenkes oder des Schultergürtels oder mittelst beider erfolgte.

Dass die erwähnten Stellungsveränderungen der unteren Extremität im Hüftgelenke einzig und allein vor sich gingen, lässt sich durch die Verhältnisse des Gelenkes und seiner Kapsel, wie sie beim Erwachsenen (im aufrechten Stande) angetroffen werden, äusserst leicht nachweisen. Das Hüftgelenk ist in dieser Stellung extrem gestreckt, einwärts rotirt und mässig adducirt und entsprechend diesen Verhältnissen sind alle Kapselfasern um den Schenkelhals geschlungen, torquirt und gespannt, ebenso ist das Lig. teres torquirt. Durch eine Beugung, mässige Adduction und Auswärtsrotirung aber wird die Spannung und Torsion der Kapselbänder und des Lig. teres aufgehoben, alle

Dass an der Stellungsveränderung der Extremität vorzugsweise der Schultergürtel betheiligt ist, lehren in klarster Weise die Verhältnisse der Nervenbündel der oberen Extremität. Das ganze Bündel der Nerven zeigt deutlich eine Torsion, selbst die davon abgehenden Stämme.

Macht man am Schultergürtel die Stellungsveränderung, die er eingegangen, rückläufig, so schwindet die Torsion der Nervenbündel wie die der abgehenden Nerven.

Man kann dies am besten zur Anschauung bringen, wenn man die Gefässe und Nerven von hinten präparirt. Man dreht an einer Seite, nachdem die Muskeln, die an der hinteren Seite des Stammes zur Scapula in Beziehung treten, durchschnitten worden, die Scapula derart, dass die Fossa axillaris, infra- und supraclavicularis von hinten zugänglich werden. Die Scapula, mit ihr der ganze Schultergürtel und die Extremität, werden aber dadurch in der Weise gedreht, dass nun embryonale Stellungen vorliegen; die Drehung erfolgte im rückläufigen Sinne, wie sie beim Embryo vor sich gegangen.

Bei der Präparation von hinten zeigt sich nun, wie die Abbildung[1] (siehe die Tafel) lehrt, dass alle Nerven, die den Plexus

comprimirt, so dass statt einer Rückenfläche eine Rückenkante auftritt, wesswegen der Embryo nur auf der Seite liegen kann; Verhältnisse der Rumpfform, wie sie dauernd bei Säugethieren angetroffen werden. Erst im Laufe der weiteren Entwickelung kommt es zur Bildung einer Rückenfläche, wahrscheinlich dadurch, dass die stark wachsenden Organe, als Leber, Herz, Lungen, Thymus die Seitenwände des Brustkorbes lateralwärts ausbauchen. (Unsere Rückenfläche war ehemals seitliche Wand des Rumpfes). Indem die Scapula ursprünglich auf der Seitenfläche des Thorax aufliegt, kommt sie durch die Umformung, die der Thorax erleidet, auf die gebildete Rückenfläche zu liegen, und darin ist, wenn nicht die ganze Ursache, so doch ein Theil der Stellungsveränderung des Schultergürtels und mit ihm die der Extremität zu suchen.

[1] Um die Gegend für die Präparation recht zugänglich und die Abbildung deutlich zu machen, wurde eine leichte Überdrehung des Schultergürtels vorgenommen, wodurch es kommt, dass der N. ulnaris in der Nähe des Olecranus den Medianus kreuzt; die ganz richtige Stellung wäre die, dass der N. ulnaris längs des unteren Randes des N. medianus weiter zieht. Würde die leichte Überdrehung aufgehoben, so wären vollkommen natürliche Verhältnisse vorhanden. Ebenso kam es durch die Überdrehung zu einer zu hohen Lage der Nerven für den M. serrat. antic. major, teres major und latissim. dorsi.

axillaris aufbauen und von ihm weggehen, nicht in torquirter Weise, sondern in Reihen hintereinander verlaufen, so dass die radiale Seite der fast in embryonale Stellung gebrachten Extremität von den proximalen Nerven, die ulnare Seite von distalen Nerven versorgt werden, was auch sein muss, da die Extremität einer Anzahl hintereinander liegenden Rumpfsegmente angehört. Die Nerven zeigen uns welchen und wie viele.

Die Abbildung zeigt die Nerven der oberen Extremität in der natürlichen Reihenfolge: N. supraspinatus, subscapularis, axillaris, radialis, cutaneus externus, medianus, ulnaris, cutaneus medius, cutaneus internus (costo-humeralis vom 2. Brustnerven). Kein Nerve, weder der Axillaris noch der Radialis zeigen eine Torsion, beziehentlich Spirale, und wir finden, dass die einzelnen Nerven entsprechend ihrem Verbreitungsgebiete von den entsprechenden Cervicalnerven und 1. Brustnerven ihre Fasern beziehen. Betrachtet man nun die Hauptstämme, so gewahrt man, dass der proximal gelegene Nervus axillaris seine Fasern hauptsächlich vom 5., theilweise vom 6. Cervicalis bezieht; der Radialis zum Theil vom 5., hauptsächlich vom 6. und 7. Cerv., erklärlich, weil der Radialis in der Peripherie nicht nur die Radialseite, sondern distal davon gelegene Gebiete zu versorgen hat. Der N. cutaneus externus, als Nerve für die radiale Seite der Extremität, muss von den proximalen Bündeln stammen, was er auch thut, indem er vom 5. und 6. stammt. Der N. medianus muss von allen Hauptstämmen, bis zum 5. Cerv. hinauf und zum 1. Brustnerven hinunter seine Fasern sammeln, da er in der Hand sich von der Radialseite des Daumens bis gegen die Ulnargegend verzweigt. Der die Ulnarseite beherrschende N. ulnaris bezieht seine Bündel vom 8. Cerv. und 1. Brustnerven. Der Cutaneus medius, der die ulnare Seite der Haut fast an der Grenze zu versorgen hat, bezieht seine Fasern hauptsächlich vom 1. Brustnerven. Die Abbildung zeigt, wie der N. cutaneus medius in der Nähe des Ellbogengelenkes in zwei Stämme zerfällt, in einen mehr radial und in einen mehr ulnar gelegenen Antheil. Der radiale Antheil entspricht einer mehr proximal gelegenen Wurzel, der ulnare einer distal gelegenen. Die ulnare Grenzgegend der Extremität (Haut des Oberarmes)

versorgt der laterale Zweig der 2. Intercostalnerven (N. costohumeralis). Ihm reihen sich an die seitlichen Zweige der 3. und 4. Intercostalnerven, die an die am Stamme gelegene, an die Extremität angrenzende Haut, herantreten.

Jeder Cervicalis- resp. Spinalnerve hat in der Peripherie sein bestimmtes Verbreitungsgebiet; d. h. wenn z. B. der Medianus Fasern enthält, die die radiale Gegend der Hand versorgen, so müssen sie vom 5. Cervicalis abstammen u. s. w.

Durch Auffaserung der Nervenstämme der oberen Extremität muss sich zeigen, dass sie nichts anderes sind, als die auf dem Wege vom Centrum zur Peripherie in verschiedener Weise zusammengehaltene Zweige der Spinalnerven. Es ist gleichgiltig, ob die Telegraphendrähte der centralen Station *A* zur peripheren Station *B* alle zusammengefasst in einem Strange oder in mehreren ziehen, die Hauptsache ist, dass jeder Draht von seiner Ausgangsstelle zu der ihm bestimmten Stelle der Peripherie hinkommt. Aus diesen Verhältnissen erklären sich auch die Anastomosen der Nerven, die so verschieden auftreten. Wenn wir z. B. sehen, dass der N. medianus mit dem N. cutaneus extern. zusammenhängt, von ihm Nerven zugesellt erhält, so heisst dies nichts anderes, als dass die zutretenden Nerven längs der Bahn des Medianus ihr Verbreitungsgebiet aufsuchen. Die Art und Weise des Verlaufes der Nerven an der oberen Extremität, ihre Anastomosenbildungen, haben nur eine praktische Beziehung und es sind diese Verhältnisse für das wesentliche Verhalten und Verständniss der gesammten Nervenbahnen der oberen Extremität ohne jegliche Bedeutung. Die Hauptsache ist und bleibt das Verhalten der Nerven zum Centrum und zur Peripherie; welchen Weg z. B. der 6. Cervicalis macht, ob er in der Bahn des Radialis oder Medianus oder Ulnaris zieht, ist vollkommen gleichgiltig; zu seinem bestimmten, gesetzmässigen Endgebiete wird er gewiss kommen. Über die Art der Vertheilung der Hautnerven der oberen Extremität äussert sich in sehr treffender Weise Schwalbe,[1] dessen Angaben früher bei einem Citat Hertwig's angeführt wurden.

---

[1] Lehrbuch der Neurologie, Erlangen 1881, S. 938.

Im Anschlusse daran sei erwähnt, dass ich vor Kurzem einen Fall gesehen, wo der 2. Brustnerv vollständig verbunden mit dem 1. seinen Weg nahm, aber dann zu jener Peripheriestelle ging, zu der er vom Haus aus gehörte.

In diesem Falle bestand der „sogenannte“ Plexus axillaris aus dem 5., 6.,7., 8. Cervicalis und 1. und 2. Brustnerven. Dieses Einbeziehen des 2. Brustnerven in den Plexus scheint nur dafür zu sprechen, dass die obere Extremität eine Wanderung nach distalwärts antreten kann; denn wenn eine Wanderung in dieser Richtung eintritt, so ist es nothwendig, dass distaler gelegene Nerven in die Bahn der Extremität einbezogen werden. Ich verweise in dieser Hinsicht auf die von Fürbringer[1] mitgetheilten, mit der Wanderung der Extremität eintretenden metamerischen Umbildungen des sie versorgenden Plexus brachialis.

Bezüglich der Nerven an der unteren Extremität kann ich mich kurz fassen, da wegen des Ausfalles der Drehung des Beckengürtels die Verhältnisse einfacher liegen. Da die untere Extremität im Hüftgelenke beim Embryo einwärts gedreht wurde, so werden sich die entsprechenden Drehungen der Nerven unterhalb des Beckengürtels vorfinden. Es mag nur so viel erwähnt werden, dass der N. obturatorius, der an der tibialen Seite verläuft, entsprechend von den oberen proximalen Nerven vom Plexus cruralis seine Hauptzahl der Fasern erhält; ebenso der die Spirale uns zeigende Nervus saphenus major; am deutlichsten ist die erfolgte Drehung am ganzen Gebiete des N. cruralis zu beobachten, wenn man ihn von seinem Ursprunge bis zur peripheren Ausbreitung vollkommen freilegt. Entsprechend der eingetretenen Drehung zeigt auch der Nervus ischiadicus eine leichte Torsion; am Durchschnitte liegt der von den proximalen Wurzeln stammende N. popliteus externus nicht genau lateral von dem aus den distalen Wurzeln stammenden N. popliteus externus, sondern derart, dass der erstere etwas fibulawärts und nach hinten von ihm zu liegen kommt, welche Lage der Einwärtsrotirung entspricht.

---

[1] Untersuchungen zur Morphologie und Systematik der Vögel, zugleich ein Beitrag zur Anatomie der Stützorgane. Biolog. Centralblatt, X. Band, S. 766.

Präparirt man die Nerven der unteren Extremität von ihrem Abgange von den entsprechenden Spinalnerven bis zur Peripherie und macht die im Embryo vor sich gegangene Rotirung rückläufig, so ergeben sich ähnliche Verhältnisse für die Nerven, wie sie bei der oberen Extremität vorgefunden wurden. Die tibiale Seite der Extremität empfängt die proximalen, die fibulare die distalen Stämme; Verhältnisse, auf welche hinsichtlich der Hauptnerven der unteren Extremität ebenfalls Schwalbe[1] schon aufmerksam machte.[2]

Noch ist im Besonderen die Lageveränderung des Vorderarmes mit der Hand und die des Unterschenkels und Fusses einer Erörterung zu unterziehen.

Bei aufrechter Stellung des Erwachsenen, wenn die obere Extremität frei herabhängt, finden sich Vorderarm und Hand in Pronationsstellung, die Vorderarmknochen sind gekreuzt und die Hand folgt dem die Ulna kreuzenden Radius.

Über die Begriffe Pronation und Supination müssen einige Worte erwähnt werden. Die Feststellung dieser Begriffe ist für das Folgende wichtig.

Unter Pronation und Supination versteht man gemeinhin jene Stellung des Vorderarmes (und Hand) wo sich ihre palmaren Seiten gegen die Medianebene zuwenden oder wegwenden; bei der unteren Extremität, wo die innere Seite des Unterschenkels es thut oder die entgegengesetzte Bewegung. Beim Fusse Senkung und Hebung des inneren Fussrandes.

Unter diesen Ausdrücken hat man Bewegungserscheinungen zusammengefasst, die in ganz verschiedener Weise vor sich gehen. Beim Vorderarme erfolgen diese Bewegungen dadurch, dass sich der Radius im Radio-ulnargelenke um die Ulna dreht; beim Unterschenkel, dass sich die Tibia um die Condylen des Femur herum bewegt, während Heben und Senken des inneren Fussrandes im unteren Sprunggelenke erfolgt.

Während bei der Pronation und Supination des Vorderarmes im Ellbogengelenke weder eine Flexion noch eine Extension vor

[1] L. c., S. 978.

[2] Ich behandle hier die Nervenverhältnisse in Kürze, weil ich hoffe, in einer andern Arbeit sie eingehend behandeln zu können. Ihre Wichtigkeit erfordert auch eine eingehende Behandlung.

sich geht, so können jene Bewegungen beim Unterschenkel nur mittelst einer Flexion und Extension des Kniegelenkes erzeugt werden. Während bei der oberen Extremität diese Bewegungen unabhängig vom Gelenkkörper des Humerus vor sich gehen, ist bei der unteren Extremität der Condylus int. femoris das bestimmende. Während beim Vorderarm Radius und Ulna einmal in Kreuzungsstellung kommen, das andere Mal nicht, bleiben am Unterschenkel Tibia und Fibula stets in derselben Lage.

Von der ganz anders im Gelenke vor sich gehenden Bewegung des Fusses sehe ich völlig ab.

Es geht hervor, dass man für ähnliche Bewegungserscheinungen des Vorderarmes und des Unterschenkels, die in ganz verschiedener Weise durchgeführt werden, einen gemeinsamen Ausdruck gewählt hat, was nicht gerechtfertigt ist.

Das Wesentliche bei der Pronation und Supination des Vorderarmes ist, dass es bei dieser Bewegung zu einer Kreuzung oder Nicht-Kreuzung des Radius und der Ulna kommt, während bei der unteren Extremität in jeder Lage des Unterschenkels Tibia und Fibula die gleiche Stellung zu einander einnehmen. Wählt man für den Bewegungsvorgang am Vorderarm jene Ausdrücke, so darf man dieselben nicht auch für den Unterschenkel annehmen.

Aus diesem Grunde werden im Folgenden die Ausdrücke Pronation und Supination nur für die Stellung der Vorderarmknochen oder Unterschenkelknochen zu einander angewendet und haben diese einzig und allein dafür ihre Giltigkeit; wie man dieselben auch für die Bewegungsmodi der Unterschenkel oder Fusses beibehält, sind Missverständnisse unvermeidlich.

Noch eines. Unter Supination versteht man nur oder vielmehr kann man nur die rückläufige Bewegung aus der Pronationsstellung am Vorderarme verstehen; die Vorderarmknochen sind dann nicht gekreuzt, sondern parallel.

In den ersten Zuständen der Entwickelung der oberen Extremität z. B. stehen die Vorderarmknochen auch oder wenigstens fast parallel; man hat aber kein Recht, diese Stellung auch mit dem Ausdrucke Supinationsstellung zu bezeichnen, denn in diesem Falle wurden Radius und Ulna in dieser parallelen Lage angelegt, während im früheren Falle die Supinations-

stellung aus der Pronationsstellung hervorgegangen ist. Wir finden auch, dass im Embryo und im Erwachsenen, obwohl die Vorderarmknochen je eine parallele Lage haben, beide doch entgegengesetzt liegen. Aus diesen Gründen wird von nun der Ausdruck Supination nur für jene Stellung angewandt, die durch eine rückläufige Pronationsbewegung erzeugt wurde.

Bei der Pronation also stehen Radius und Ulna gekreuzt, bei der Supination parallel, Radius lateral, Ulna medial; beim Unterschenkel gibt es nur eine Stellung der Tibia und Fibula zu einander, die unveränderlich ist, die Kreuzungsstellung derselben oder ihre Pronation. Am Unterschenkel kann von einer Supination, ähnlich wie am Vorderarme, niemals die Rede sein. Die Supination geht aus der Pronation hervor und kommt nur am Vorderarme zur Erscheinung.

Anlangend die Bildung der Pronationsstellung an dem oberen Extremitätsabschnitte, so hat Kölliker, wie schon oben angegeben wurde, aufmerksam gemacht, dass die Hände schon sehr früh in die Pronationsstellung dadurch kommen, dass die stark heranwachsende Lebergegend den distalen (ulnaren) Rand derselben hebt.

Es ist sicher, wie auch gleich später angeführt werden wird, dass die Entwickelung der Lebergegend einen grossen Einfluss auf die Lagerungen der Theile nicht nur an der oberen, sondern auch an der unteren Extremität hat, es ist jedoch dieser Vorgang nicht allein von Einfluss für die Stellung der Vorderarmknochen beziehentlich der Unterschenkelknochen zu einander.

Henke und Reyher[1] fanden bei 5—6wöchentlichen Embryonen, von 18—20*mm* längstem Durchmesser die vier Extremitäten als je kaum 4*mm* lange Körper, parallel zur Medianebene gegen die Bauchseite hin, am Rumpfe hervorragend. Beide Extremitäten besitzen ziemlich gleiche Länge, bis an die Schultern und Hüftgelenksanlagen circa 5*mm*, von denen 2*mm* auf Oberarm und Oberschenkel, 1*mm* auf Vorderarm und Unterschenkel und 2*mm* auf Hand und Fuss fallen. Ellenbeuge und Knie sind schon durch geringe Abbiegungen vom geraden Winkel,

---

[1] L. c., S. 222.

entsprechend einem Bogen von 120° äusserlich sichtbar angedeutet. In dieser Stellung bieten die Extremitäten jede nach rechts und links hin, d. h. median- und lateralwärts, ihre grössten Flächen dar, so dass sie auf die Medianebene projicirt, in ihr einen Breitedurchmesser von $1^1/_2$ *mm* und auf der Frontalebene einen Dickendurchmesser von nahe 1 *mm* besitzen. Sie sind aber, wenn in Bezug auf Hand und Fuss der Vergleich mit den Extremitäten Erwachsener gestattet sein soll, so gelagert, dass Hand und Fuss ihre Volar- und Plantarflächen einander zukehren und zwar zu einander und zur Medianebene parallel. In welcher Weise sich hiebei Vorderarme und Unterschenkel verhalten, wird später gezeigt werden.“ . . . . „Während also beim Erwachsenen der Gelenkkopf (Eminentia capitata), für die Pfanne des Radiusköpfchens lateralwärts in der Trochlea, gewissermassen in der Verlängerung ihrer Axe liegt, so befindet sich hier der humerale Theil der Radio-humeral-Verbindung vor der Humero-Ulnar-Verbindung, liegt die Eminentia capitata vor der Trochlea und zwar als ein der letzteren zugehöriger Theil, als eine Vorwölbung der letzteren an ihrer Peripherie. Desshalb erhält man auf Schnitten, welche die Axe der Trochlea unterm rechten Winkel treffen, von einem bis zum anderen Condylus stets Bilder mit der Humero-ulnar-Verbindung und nur in einer bestimmten Anzahl solche, in denen zugleich auch die Radio-humeral-Verbindung sichtbar wird. Dabei liegt der Radius übrigens mit seinem unteren Ende etwas medianwärts. Er ist, mit bekanntem Terminus zu sprechen, pronirt gestellt.“

An einer anderen Stelle (l. c. S. 252) wird bemerkt, dass die Ulna im hinteren, der Radius im vorderen Abschnitte den humeralen Gelenkkörper berühren. „Hierin liegt nun eine weitere Ähnlichkeit mit den Ellbogengelenken vieler ausgewachsener Thiere. Wir machen nur auf das Ellbogengelenk des Hundes aufmerksam, mit dessen Construction genau die unseres Gelenkes aus dem Schluss des zweiten Monates übereinstimmt. Bei einigen Affen verhält es sich ebenso.“ . . . . Bei Föten aus dem Ende des dritten Monates ist die Eminentia capitata mit dem Radiuskopf schon an die äussere Seite der Trochlea gerückt.“

Aus der Angabe Henke's und Reyher's geht hervor, dass die Knochen des Vorderarmes, bevor sie noch mit der Leber-

gegend in Beziehung treten, schon eine Pronationsstellung aufweisen; wohl ist diese etwas verschieden von der des Erwachsenen, insoferne das Radiusköpfchen bei diesem sich in der Incis. sigmoidea minor einfach dreht, also seinen Platz beibehält, während in dem erwähnten embryonalen Stadium das Köpfchen des Radius vor dem proximalen Ende der Ulna zu stehen kommt.

Die Stellung des Radius zur Ulna in diesem frühen embryonalen Stadium, wie sie Henke und Reyher schildern, kann ich nach dem an einem ziemlich gleichaltrigen monatlichen Embryo gemachten Befunde bestätigen, wie auch, dass das ganze Ellbogengelenk in diesem Stadium mit dem erwachsener Thiere in der Anordnung seiner Theile übereinstimmt. Wie bei diesen, z. B. Hund oder Pferd u. s. w. das Radiusköpfchen vor dem proximalen Ende der Ulna dauernd liegt, und seine Stelle mit der Fossa sigmoidea major der Ulna, eine einzige grosse beiläufig 180° betragende Fossa sigmoidea, die die Trochlea umgreift, darstellt, so findet dasselbe Verhältniss der genannten Knochen zu einander im embryonalen Stadium des Menschen statt.

Ich erlaube mir auf die Abbildung 1, Taf. I, bei Henke und Reyher zu verweisen. Bei den Thieren, z. B. dem Hunde, beträgt der Umfang der Fossa sigmoidea major ulnae beiläufig 120°, während er bei der Ulna des erwachsenen Menschen beiläufig 180° beträgt; die Stelle des Radius bildet bei den Thieren dauernd eine Ergänzung der Fossa sigm. major auf ebenfalls 180°. Beim menschlichen Embryo ist die Fossa sigmoidea major ulnae viel kleiner (beiläufig 100°) als beim Erwachsenen. Henke und Reyher erwähnen, dass die hinteren zwei Drittheile der circa 140° umfassenden Bogenspannung der Trochlea in der Ulna (sc. Fossa sigm. major) berührt werden. Wie nun bei den ausgewachsenen Thieren die Delle des Radius die Fossa sigm. major ulnae dauernd vergrössert, so findet man beim menschlichen Embryo, dass dieser Vorgang auch, aber nur vorübergehend, stattfindet. Die Vergrösserung der Fossa sigmoidea major bis auf 180° beim Menschen geschieht später durch den Processus coronoideus ulnae. An vielen Knochen jugendlicher Erwachsener ist deutlich die Zusammensetzung der Fossa sigmoidea aus einem vorderen Abschnitte, der dem Processus coronoideus

ulnae entspricht, aus einem hinteren Abschnitte, der ursprünglich vorhandenen Fossa sigmoidea major deutlich zu erkennen.

Mit der Entwicklung des Processus coronoideus ulnae, der die Stelle des Radiusköpfchens einzunehmen und die Fossa sigmoidea ulnae dauernd zu vergrössern hat, kommt es zu einer Verschiebung des Radiusköpfchens lateralwärts. Gegen Ende des dritten Monates ist der Processus coronoideus vollständig entwickelt (siehe auch Fig. 35, Taf. IV, bei Henke und Reyher), die Fossa sigmoida major auf beiläufig 180° vergrössert, das Radiusköpfchen lateralwärts geschoben. Es ist aber nicht richtig, oder doch wenigstens nicht genau angegeben, wenn man sagt, dass das Radiusköpfchen lateralwärts von dem distalen Ende der Ulna zu stehen kommt, und beim Erwachsenen so vorgefunden wird, sondern das Radiusköpfchen steht an der lateralen Seite des Processus coronoideus, wie auch beim Erwachsenen die Fossa sigmoidea minor für das Radiusköpfchen lateral am Processus coronoideus angebracht ist. Und hiedurch ist der Beweis erbracht, dass der sich entwickelnde Processus coronoideus es ist, der in innige Beziehung zum Radiusköpfchen tritt, so dass es an seine laterale Seite zu liegen kommt. An dieser Stelle ist auch auf die sehr lehrreichen und interessanten Ausführungen Tornier's[1] hinsichtlich der „Fortbildung und Umbildung des Ellbogengelenkes während der Phylogenesis der einzelnen Säugethiergruppen" zu verweisen.

Es wurde also gezeigt, dass die Knochen des Vorderarmes schon eine Pronationsstellung zeigen, bevor noch auf die Extremität der Einfluss der Leberentwickelung sich geltend macht.

Bei einem 4 *cm* langen, beiläufig zwei Monate alten menschlichen Embryo finde ich den im Ellbogengelenke gebeugten Vorderarm der vorderen Rumpfwand unmittelbar anliegen. Genauer gesagt, ist durch die mächtige Entwickelung der Leber die ganze Bauchgegend kugelförmig gestaltet und auf der proximalen Fläche dieser Kugel ruhen Vorderarm und Hand mit ihren volaren Flächen auf. Es ist deutlich wahrzunehmen, dass ein noch stärkerer Wachsthum der Leber den ulnaren Rand der

[1] Morph. Jahrb. 12. Bd., S. 407.

Hand heben muss, indem dieser gerade auf dem Übergange der proximalen Seite in die vordere (untere, Embryo auf Vieren gedacht) Seite der kugeligen Lebergegend aufruht. Man muss der Ansicht Kölliker's, dass die stark heranwachsende Lebergegend den ulnaren Rand der Hand hebt und sich so in die Pronationsstellung bringt, vollkommen beipflichten.

Die Pronationsstellung der Hand entwickelt sich beiläufig zu gleicher Zeit, allwann die Bildung des Processus coronoideus vor sich geht, und hat er das Radiusköpfchen an seine laterale Seite verschoben, so ist auch die Hand mittlerweile in Pronationsstellung gebracht. Während der Processus coronideus ulnae das Radiusköpfchen lateral von ihm drängt, wird das distale Ende des Radius, verbunden mit der sich nach einwärts drehenden Hand, in eine schiefe Lage zur Ulna, beziehungsweise zur Vorderarmaxe gebracht; die Pronationsstellung des Vorderarmknochens und Hand ist gebildet.

Durch die Drehung der Hand, beziehentlich der Hebung des ulnaren Randes muss es zu einer Torsion des Lig. subcruentum und Stylo-carpi ulnare kommen, und in der That, wenn man diese Bänder an Erwachsenen in der Pronationsstellung untersucht, gewahrt man ihre Torsion, welche durch eine rückläufige Bewegung der Hand, wie sie im Embryo erfolgte, oder durch eine Supination aufgehoben werden kann.

Bezüglich der Knochen des Unterschenkels wurde schon früher mehrmals angegeben, dass dieselben im Erwachsenen keine parallele, sondern eine Kreuzungsstellung zeigen, und verglichen mit sehr frühen embryonalen Stadien, zeigt sich, dass dieselben eine Lageveränderung eingegangen sind. Ebenso sind Verschiedenheiten in der Stellung des Fusses nachzuweisen Die Kreuzungsstellung der Unterschenkelknochen ist bei manchen Thieren, z. B. Dasypus, Phasolarctus, Erinaceus, Lepus u. s. w. eine viel bedeutendere als beim Menschen.

Die Kreuzungsstellung der Knochen des Unterschenkels wird in ähnlicher Weise wie die der Vorderarmknochen, durch Wachsthumsverhältnisse zu Stande gebracht. Während aber an der oberen Extremität der sich entwickelnde Processus coronoideus ulnae das proximale Ende des Radius lateral drängt, schiebt das sich mächtig entfaltende proximale Ende der Tibia, dasselbe

Ende der Fibula lateralwärts und hinten, dasselbe von seiner Verbindung mit dem äusseren Condyl des Femur bringend.

Bernays[1] schildert an einem 2·0*cm* langen menschlichen Embryo, dass an der Bildung des Knies Fibula und Tibia betheiligt sind. Die Fibula reicht mit ihrem Köpfchen bis nahe zum Condyl. lat. und Tibia und Fibula stehen in fast gleicher Höhe.

An einem 3*cm* langen Embryo beobachtete Bernays, dass die Tibia sich in dem Raume zwischen Femur und Capitulum fibulae einzuschieben beginnt und letzteres somit aus seinen früheren Verhältnissen zu verdrängen anfängt. An einem 3·5*cm* langen Embryo zeigt die untere Fläche des Condyl. lat. tibiae eine Einbuchtung, welcher das Köpfchen der Fibula genähert erscheint, worauf dann bei 10 und 12*cm* langen Embryonen „die ersten Spuren einer Gelenkhöhle zwischen Fibula und Tibia in Form eines spaltförmigen Hohlraumes auftreten, welcher mit der distalen Gelenkhöhle zwischen Tibia und Meniscus communicirt. Diese Thatsache ist von Bedeutung, weil sich in ihr die Spur eines primitiveren Zustandes erkennen lässt, in welchem auch die Fibula mit dem Femur articulirte. Eine solche gegen den Femur gerichtete Articulation kann aber hier für die Fibula nicht mehr bestehen, da sie bereits lange vor jeder Gelenkdifferenzirung durch die Tibia vom Femur abgedrängt wurde.“ Die Abdrängung der Fibula durch die Tibia vom Femur erwähnt auch Gegenbaur, bedingt durch die voluminösere Entfaltung der Tibia, indem die Fibula zurückbleibt.[2]

Aus den Abbildungen von Bernays, Fig. 8, 9 und 10, Durchschnitte durch die Kniegegenden von 3*cm* und 4·5*cm* langen menschlichen Embryonen, ist ganz deutlich zu ersehen, wie das sich mächtig entfaltende proximale Ende der Tibia, die Fibula nicht nur von der Verbindung mit dem Femur ausschliesst, sondern wie das Köpfchen der Fibula auch nach hinten gedrängt wird, so dass dasselbe nicht mehr seitlich vom Tibiaknorren, sondern fast ganz nach hinten von ihm zu liegen kommt; hiedurch

[1] Die Entwickelungsgeschichte des Kniegelenkes des Menschen mit Bemerkungen über die Gelenke im Allgemeinen. Morph. Jahrb., 4. Band, Leipzig 1878, S. 408.

[2] Lehrbuch der Anatomie des Menschen. Leipzig 1890, 4. Aufl., S. 300.

aber werden die Unterschenkelknochen aus ihrer früheren parallelen Lage in die Kreuzungsstellung, Pronationslage gebracht, welche sie nun dauernd einnehmen müssen.

In verschiedenster Weise angestellte Untersuchungen führten mich behufs Erklärung der Lageveränderung der Unterschenkelknochen zu keinem Erfolge (Gelegenheit Unterschenkel an Embryonen mittelst Schnitten zu untersuchen, hatte ich nicht), so dass mir die Abbildungen Bernays', die er über die Entwickelung der Kniegegend an menschlichen Embryonen gibt, sehr willkommen waren, indem aus ihnen, wie ich glaube, deutlich zu ersehen ist, dass die Lageveränderung der Tibia und Fibula zu einander durch die mächtige Entfaltung des proximalen Theiles der Tibia bedingt ist.

Ob auch das Verhalten der beiden Malleoli, welches ein anderes im Fötalzustande als im Erwachsenen ist, auf die Stellung der Unterschenkelknochen zu einander Einfluss nimmt, konnte ich nicht ermitteln. Bekanntlich hat Gegenbaur[1] zuerst aufmerksam gemacht, dass der Malleolus tibialis ursprünglich viel bedeutender als jener der Fibula ist, den er überragt. „Im fünften Monate ist das noch deutlich zu erkennen. Die bezügliche Talusfläche ist diesem Verhalten angepasst. Im siebenten Monate sind beide Malleoli in gleicher Höhe; von da an beginnt der fibulare Malleolus das Übergewicht zu gewinnen, indem er bedeutender distal sich entfaltet. Auch darin steht wieder die bezügliche Veränderung des Talus im Zusammenhang."

Es wurde früher angegeben, dass vielleicht auch die Leberentwickelung an einer Verschiebung der Tibia Schuld trägt, indem sie auf einem stärker sich wölbenden Lebergegendabschnitte aufliegt als die Fibula; es ist aber sehr schwer, sich diesfalls bestimmt aussprechen zu können.

Dass der Unterschenkel von der Leberentwickelung in seiner Form beeinflusst wird, ist an entsprechenden Embryonen leicht nachzuweisen. Der ganze Unterschenkel, indem er sich der gewölbten Lebergegend anschmiegt, scheint säbelförmig gekrümmt zu sein, was makroskopisch deutlich sichtbar ist. Bernays

[1] Über die Malleoli des Unterschenkelknochens. Morph. Jahrb., XII. Band, S. 306.

erwähnt auch, dass an einem 3 *cm* langen menschlichen Embryo das Mittelstück der Tibia und Fibula eine fast halbkreisförmige Krümmung zeigen, so dass die Fussspitze beinahe an das obere Ende der Femur stösst. Eine solche Krümmung der Tibia scheint nicht constant zu sein. Es kommen derartige ganz unregelmässige Krümmungen an fast sämmtlichen längeren Skelettheilen bei sehr jungen Embryonen häufig zur Beobachtung. (Siehe auch Henke und Reyher.[1] Seite 15.) Inwieferne solche Zustände vielleicht theilweise innerhalb des Breitegrades normaler Entwickelung liegen, muss auch ich unentschieden lassen." Möglich ist, sagt Bernays, dass sich darin Anpassungszustände des Embryo, resp. die Stellung seiner Gliedmassen an die Enge der Amnionshöhle ausdrücken. Man kann sich dieser letzteren Erklärungsweise Bernays' anschliessen, wenn man noch hinzufügt, dass die Enge der Amnionshöhle bedingt, dass die Extremitätsknochen an die convexe Lebergegend angepresst werden und hiedurch die Krümmungen erhalten müssen. Wahrscheinlich werden diese Krümmungen nie mehr ganz ausgeglichen und so kommt es, dass auch beim Erwachsenen die Röhrenknochen der Extremitäten die bekannten Schweifungen zeigen. Die stärkste Krümmung, fast Knickungen zeigen die Vorderarm-, besonders die Unterschenkelknochen oberhalb der distalen Enden, also dort, wo die rhachitischen Verkrümmungen auftreten. (Wahrscheinlich dürfte auch die Höhlung der Hand und des Fusses von ihrem Aufliegen auf der gewölbten Lebergegend herrühren; nebenbei erwähnt, ist die Ursache der Bildung des Scrobiculum cordis in dem Drucke des Kinnes auf diese Gegend während des embryonalen Lebens zu suchen.)

Einen bedeutenden Einfluss hat die Leberentwickelung auf die Stellung des Fusses. Während die Verschiebung der Unterschenkelknochen schon zu einer Zeit anhebt, allwann die Extremität wegstehend vom Rumpfe die palmare Seite medianwärts kehrt, bildet sich die Stellungsveränderung des Fusses zur Zeit aus, wo die Extremität dem Rumpfe unmittelbar anliegt. Die palmare Seite des Unterschenkels und Fusses liegen an einem beiläufig vierwöchentlichen menschlichen Embryo innig ange-

[1] Sitzungsberichte der Wiener Akad. der Wissenschaften, Band LXX.

presst an die kugelförmig gestaltete Bauchgegend. In ähnlicher Weise wie Vorderarm und Hand mit ihren palmaren Flächen auf der proximalen Seite der durch die Leberform bedingten kugeligen Bauchgegend liegen, liegen Unterschenkel und Fuss mit ihren volaren Seiten auf der distalen Seite dieser Kugel; und wieder in ähnlicher Weise wie die sich entwickelnde Leber den vorher distal schauenden ulnaren Rand der Hand hebt, drängt sie den proximal schauenden Grosszehenrand des Fusses ab, so dass dieser Rand nicht mehr rein proximalwärts, sondern auch nach vorne schaut. Besser gesagt, es wird nicht nur der Rand abgedrängt, sondern der ganze Fuss um seine Längsachse gedreht, so dass derselbe in Supinationsstellung kommt. Diese Supinationsstellung des Fusses ist bei Neugebornen noch vorhanden.

In ähnlicher Weise wie der sich drehenden Hand das distale Ende des Radius medianwärts folgte, so scheint ein ganz geringes, das distale Ende der Tibia dem sich drehenden Fusse nach vorne zu folgen. Von dieser hier eintretenden geringen Verschiebung der Unterschenkelknochen kann füglich abgesehen werden, indem die Schieflage der Fibula und Tibia keine so bedeutende ist, wie im Verhältnisse die Ulna zum Radius, und die Schieflage beim Erwachsenen hauptsächlich auch dadurch zum Ausdrucke kommt, dass das proximale Ende der Fibula hinten und seitlich von dem der Tibia steht.

Henke und Reyher[1] geben an, dass bei fünf- und sechswöchentlichen menschlichen Embryonen sich zwischen die Unterschenkelknochen ein Fortsatz des Talus hinaufschiebt, welcher einige Ähnlichkeit mit dem bei Phalangista ursina in dieser Gegend vorkommenden Zwischenknorpel hat. Ob dieser Theil des Talus bei der Lageveränderung des Fusses Einfluss hat auf die Stellung der distalen Ende der Unterschenkelknochen, muss ich dahin gestellt sein lassen. Der Vollständigkeit halber erlaube ich mir folgende Angabe von Henke und Reyher[2] anzuführen: „Die keilförmige Verlängerung, mit welcher der Talus sich bei unseren Embryonen zwischen die Enden der beiden Unterschenkelknochen hinauf erstreckt, entspräche ganz dem an der-

[1] L. c., S. 232.

[2] L. c., S. 267.

selben Stelle liegenden Meniscus, welcher bei dem Beutelthiere gemeinsam mit dem Talus in einer Drehung um die senkrechte Achse der Tibia nach Art der Pro- und Supination, woran sich die Fibula betheiliget, beweglich ist, während er bei der Flexionsbewegung des Sprunggelenkes mit dem Unterschenkel unbeweglich verbunden bleibt."

Aus all dem geht hervor, dass während des embryonalen Lebens an der oberen Extremität eine Pronationsstellung des Vorderarmes und der Hand sich entwickelt, während an der unteren Extremität eine bleibende Pronationsstellung der Unterschenkelknochen und eine Supination des Fusses zu Stande gebracht wird.

Diese Stellungen findet man noch beim Neugebornen vor und es ist ja bekannt, wie bei diesem die untere Extremität auch immer eine eigenthümliche Lage besitzt, so dass sie, wenn man sie aus ihrer natürlichen (embryonalen) Lage bringt, sie immer Neigung hat, in dieselbe zurückzukehren.

Nach der Geburt treten die postembryonalen Veränderungen auf, die, wenn das Kind zum Gebrauche seiner Extremitäten gelangt, sich darin kundgeben, dass bei der oberen Extremität sich durch Gebrauch und Anpassung die Supinationsstellung des Vorderarmes und der Hand entwickelt, welche beide in Ruhelage, also immer in die embryonale Lage, in die Pronationsstellung zurückkehren. Wenn das Kind zu gehen anfängt, dann muss nothwendiger Weise eine Drehung des Fusses in der Weise stattfinden, dass die Sohle gegen den Boden gerichtet ist, welche Drehung im unteren Sprunggelenke vor sich geht, als eine Pronation des Fusses erscheint, welche der im Embryo gebildeten Supinationsstellung entgegengesetzt ist. Während bei der oberen Extremität der Vorderarm aus der Pronationslage in die Supination gebracht werden kann, bleibt der Unterschenkel als Ganzes in derselben Lage, und kann nur als Ganzes durch Drehungen des Knie- oder Hüftgelenkes die rotatorischen Lageveränderungen erleiden.

Die Drehungen des Vorderarmes und der Hand sind etwas ganz anderes als die des Unterschenkels und Fusses.

Mit dem Gebrauche der unteren Extremitäten kommt es nothwendiger Weise zu einer Dorsalflexion im oberen Sprung-

gelenke, so dass die Dorsalfläche des Fusses mit der des Unterschenkels einen fast rechten Winkel bildet. An der oberen Extremität braucht diese entsprechende Dorsalflexion im Carpus nicht zu Stande zu kommen, da sie keine Stütze für den Körper abzugeben hat; ist dies aber der Fall, wenn z. B. der Mensch auf allen Vieren sich stützt oder einherschreitet, dann kommt die Dorsalflexion der Hand ebenso zu Stande, wie sie am Fusse aufgetreten.

Fasst man alles Angegebene zusammen, so ergibt sich, dass sowohl die obere als die untere Extremität eine ganze Reihe von Veränderungen sowohl während des embryonalen als postembryonalen Lebens durchmachten, dass die Veränderungen bei beiden nicht in gleicher Weise sich vollziehen, und dass dementsprechend im ausgebildeten Zustande weder die eine noch die andere das Vergleichungsobject abgeben kann. Für eine richtige Homologisirung ist unbedingt nothwendig, dass an beiden Extremitäten all die Stellungsveränderungen, die sie eingingen, im rückläufigen Sinne durchgemacht werden.

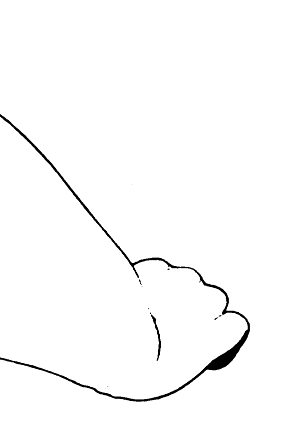
Die Stellungsveränderungen berücksichtigend, ergibt sich, dass durch eine Retorsion des Humerus niemals eine richtige natürliche Lage der oberen Extremität erzielt werden kann, ja im Gegentheile es wird eine Stellung hervorgebracht, die während des ganzen Verlaufes der Entwickelung niemals vorhanden war; es ist niemals die Eminentia capitata humeri medialwärts von der Trochlea gestanden.

Mit den Stellungsveränderungen, die die oberen und unteren Extremitäten erfuhren, sind selbstverständlich auch Lageveränderungen der Gefässe, Nerven und Muskeln vor sich gegangen und eine fehlerlose Homologisirung dieser kann nicht ohneweiters in den Zuständen, wie sie sich bei Erwachsenen vorfinden, vorgenommen werden. Die Homologisirung dieser Gebilde muss immer mit Rücksicht auf die eingetretenen Lageveränderungen der Extremitäten als Ganzes und ihrer Theile vorgenommen werden und sie wird am leichtesten vollzogen, wenn recht frühe embryonale Stadien der Extremitäten für die Untersuchung herangezogen werden.

Erklärung der Abbildung.

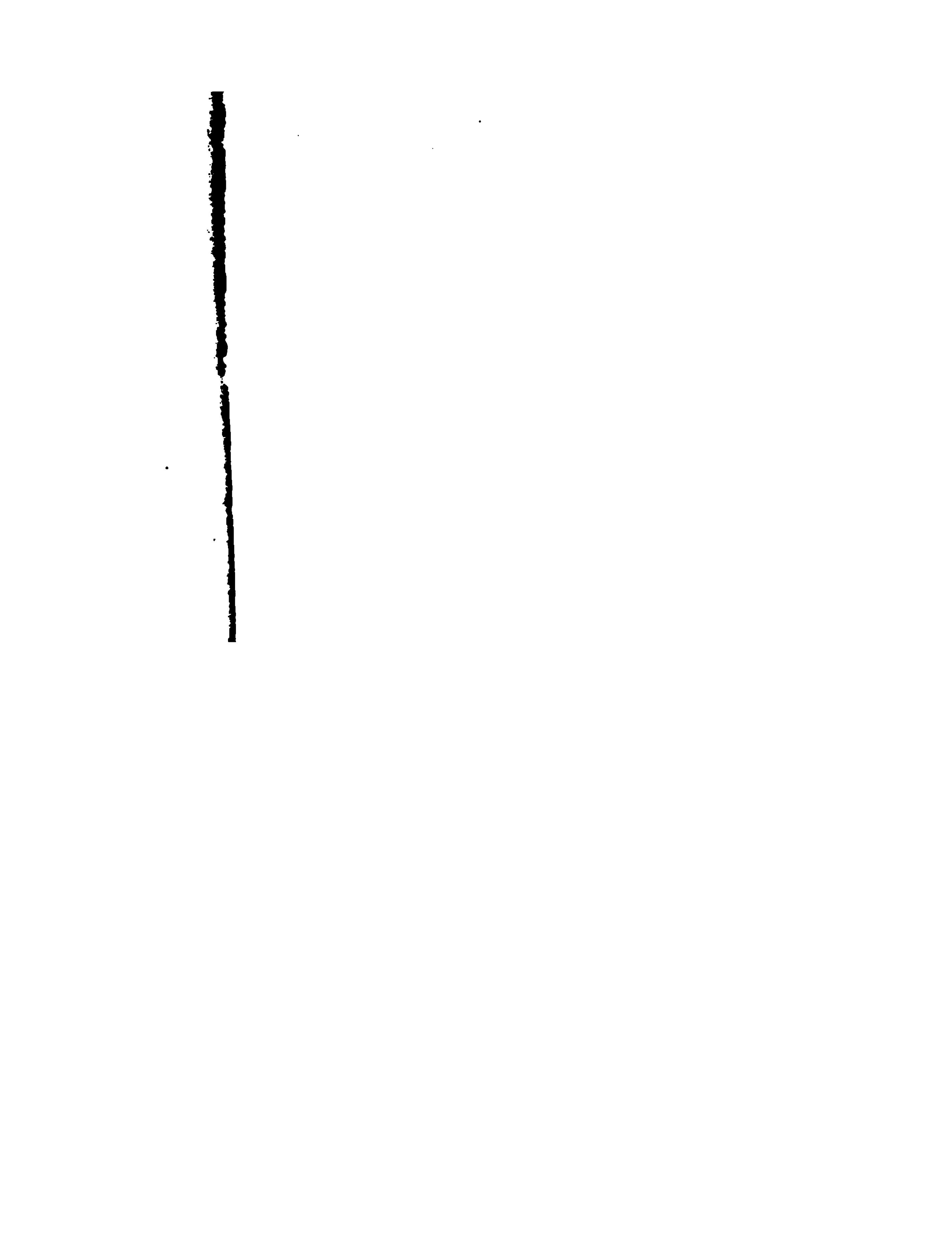
5, 6, 7, 8, I.; 5. 6. 7. 8. Cervicalnerve und erste Brustnerve.
Th. Nerve für den Musc. serrat. antic. major.
Sp. Nervus supraspinatus.
Sn. „ subscapularis.
A. „ N. axillaris.
R. „ radialis.
Mc. „ Musculo-cutaneus.
M. „ Medianus.
U. „ ulnaris.
Cm. „ cutan. medius.
Ch. „ intercosto-humeralis.
Pm. Musc. pectoralis minor.
Ss. Musc. subscapularis.
Co. Musc. coracobrachialis; in vorliegendem Falle wird der Muskel vom Nerven nicht durchbohrt.
Bi. Musc. biceps.
Ai. Anconaeus int.
Al. „ long.
L. d. Latissimus dorsi mit seinem Nerven.
T. m. Musc. teres major mit seinem Nerven.

Holl: Ste



Gletller stud.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. III. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.



VI. SITZUNG VOM 5. MÄRZ 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October-December 1890) der Abtheilung II. b., XCIX. Bd., der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Dr. Anton Fritsch in Prag übermittelt Band III, Heft 1, seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: „Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens", enthaltend die Ordnung Selachii *(Pleuracanthus, Xenacanthus)*. (Mit 11 Tafeln.) Prag 1890, Folio.

Das c. M. Herr Prof. Dr. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der hypergeometrischen Reihe".

Das c. M. Herr Prof. Dr. R. Maly übersendet eine in dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag von Herrn Franz v. Hemmelmayr ausgeführte Arbeit: „Über die Methylenderivate des Harnstoffes und Thioharnstoffes".

Herr Prof. Dr. J. Puluj in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Bestimmung des Coefficienten der Selbstinduction mit Hilfe des Elektrodynamometers und eines Inductors".

Der Secretär legt eine von Herrn Emil Waelsch, Privatdocent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag, ausgeführte Arbeit vor, betitelt: „Zur Construction der Polargruppen".

Herr Dr. Josef Maria Eder, Director des photo-chemischen Laboratoriums der k. k. Versuchsanstalt für Photographie in Wien, übermittelt eine vorläufige Mittheilung unter dem Titel: „Neue Banden und Linien im Emissionsspectrum der Ammoniak-Oxygen-Flamme".

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von den Herren Hugo und Josef Hradil in Wien mit der Aufschrift vor: „Reblausangelegenheiten".

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung des Herrn Eduard Mazelle, Adjunct des k. k. astronomisch-meteorologischen Observatoriums der nautischen Akademie in Triest unter dem Titel: „Der tägliche Gang der Häufigkeit und Stärke der einzelnen Windrichtungen in Triest".

Der Vicepräsident Herr Hofrath Dr. J. Stefan überreicht eine im physikalischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Untersuchung von Herrn Dr. Gustav Jäger: „Über die Abhängigkeit der Capillaritätsconstanten von der Temperatur und deren Bedeutung für die Theorie der Flüssigkeiten".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Wendt, G., Die Entwicklung der Elemente. Entwurf zu einer biogenetischen Grundlage für Chemie und Physik. Berlin 1891, 8°.

Chadt, J., Lesni Pudoznalstvi. Pisek 1887, 8°.

— Vliv Hornin na vzrust lesnich dřevin. Pisek 1889, 8°.

— Zalesňování Holin. Pisek 1890, 8°.

VII. SITZUNG VOM 12. MÄRZ 1891.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie durch das am 7. März l. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes, Seiner Excellenz Dr. Franz Ritter v. Miklosich erlitten hat.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. Constantin Freih. v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Über tertiäre Fagus-Arten der südlichen Hemisphäre".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Die neuesten Hypothesen über die Rotation des Planeten Venus", von Herrn Ferdinand Löschardt, Dechant von Nákófalva (Ungarn).
2. „Beitrag zur Kenntniss des Harzes von Doona zeylanica Thw.", von Herrn Eduard Valenta in Wien.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet eine vierte Mittheilung unter dem Titel: „Die Principien einer rationellen Behandlung der bösartigen Geschwülste (Krebse) und die Reactionsfähigkeit derselben".

Herr Gejza v. Bukowski in Wien überreicht eine Abhandlung von Herrn Baron v. Foullon, Adjunct der k. k. Geologischen Reichsanstalt: „Über Gesteine und Minerale von der Insel Rhodus".

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. IV. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

VIII. SITZUNG VOM 9. APRIL 1891.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie, und speciell diese Classe, durch das am 24. März d. J. erfolgte Ableben des correspondirenden Mitgliedes Prof. Dr. Richard Maly in Prag erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die im Laufe der letzten Wochen erschienenen akademischen Publicationen vor, und zwar:

Das X. Heft (December 1890) der Abtheilung II. a., XCIX. Bd., der Sitzungsberichte;

das Heft I—II (Jänner-Februar 1891), Bd. XII der Monatshefte für Chemie und

das Register zum Bande XI, Jahrgang 1890, der letztgenannten Publicationen.

Ferner legt der Secretär den Band VIII, Heft 1—4, des von der Akademie subventionirten Werkes: „Beiträge zur Paläontologie Österreich-Ungarns und des Orientes", herausgegeben von den c. M. E. v. Mojsisovics und M. Neumayr, vor.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler in Innsbruck sendet eine Abhandlung ein: „Über eine verbesserte Methode, Wärmecapacitäten mittelst des elektrischen Stromes zu bestimmen".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. Constantin Freih. v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung für

die Denkschriften, betitelt: „Die fossile Flora von Schoenegg bei Wies in Steiermark, II. Theil". Dieselbe enthält die Gamopetalen dieser Flora.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über einige carbone Pflanzenreste aus der Argentinischen Republik", von Prof. Dr. Ladislaus Szajnocha in Krakau.
2. Über das System der covarianten Strahlencomplexe zweier Flächen zweiter Ordnung", von Prof. Dr. G. Pick in Prag.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von Prof. Hans Hartl in Reichenberg vor, welches die Aufschrift trägt: „Neue Idee für fernzeigende, den continuirlichen Gang der Temperatur wiedergebende Thermometer".

Das w. M. Herr Hofrath Dr. J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Studien über die Luftdruck- und Temperaturverhältnisse auf dem Sonnblickgipfel, nebst Bemerkungen über die Bedeutung derselben für die Theorie der Cyclonen und Anticyclonen".

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität von Herrn W. Figdor ausgeführte Arbeit, betitelt: „Experimentelle und histologische Studien über die Erscheinung der Verwachsung im Pflanzenreiche".

Das c. M. Herr k. und k. Oberst des Armeestandes Albert v. Obermayer legt Photographien vor, welche die mit dem Zerstäuben von Eisendrähten durch den elektrischen Entladungsschlag verbundene Lichterscheinung wiedergeben.

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über den magnetischen Arbeitswerth von Substanzen veränderlicher Magnetisirungszahl, insbesondere von Eisen".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

1. Kraetzl, F.: „Die süsse Eberesche“ *Sorbus aucuparia* L. var. dulcis. Wien, 1890. 8°.
2. Palacky, J.: Die Verbreitung der Fische. Prag, 1891. 8°.
3. Machado Virgilio: A Electricidade, Estudio de algumas das suas principaes applicações. Lisboa, 1887. 8°.
4. Motta Eduardo Augusto: Lições de Pharmacologia e Therapeutica geraes. Lisboa, 1888. 8°.
5. Pereira Coutinho Antonio Xavier: Curso de Silvicultura. Tomo I. Botanica florestal. Lisboa, 1886. 8°. — Tomo II. Esboço de uma Flora Lenhosa Portugueza. Lisboa, 1887. 8°.
6. Ponte Horta José Maria da: Conferencia ácerca dos infintamente pequenos. Lisboa, 1884. 8°. — Conferencia ácerca da Circulação da materia. Lisboa, 1886. 8°.

IX. SITZUNG VOM 16. APRIL 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October-December 1890) der Abtheilung III, XCIX. Bd. der Sitzungsberichte vor.

Ferner legt der Secretär eine Abhandlung von Dr. J. Horbaczewski, Professor an der k. k. böhmischen Universität in Prag, vor, betitelt: „Beiträge zur Kenntniss der Bildung der Harnsäure und der Xanthinbasen, sowie die Entstehung der Leucotytosen im Säugethierorganismus". (Nach Versuchen, die zum Theile von den Herren Sadowenj, Mrazek und Formanek ausgeführt wurden.)

Der Secretär legt weiters ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von Prof. Wilhelm Roux, Vorstand des k. k. anatomischen Institutes der Universität in Innsbruck, vor, welches die Aufschrift führt: „Manuscript des Prof. Wilhelm Roux in Innsbruck vom 11. April 1891, der kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien zur gefälligen Aufbewahrung übersandt am 12. April d. J., zu eröffnen auf nur vom Verfasser unterzeichnetes Ersuchen. W. Roux, Innsbruck."

Das w. M. Herr Prof. Dr. J. Wiesner überreicht eine von Herrn Prof. E. Ráthay ausgeführte Arbeit über die Einwirkung des Blitzes auf die Weinrebe.

Das w. M. Prof. Dr. Fr. Brauer übergibt den II. Theil seiner mit Herrn Julius Edlen v. Bergenstamm unternommenen Vorarbeiten zu einer Monographie der Muscaria schizometopa,

welcher zugleich den V. Abschnitt der Zweiflügler des kaiserl. Museums zu Wien bildet.

Das w. M. Prof. Dr. Adolf Lieben überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. Skraup in Graz, betitelt: „Über die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure".

Ausserdem überreicht Prof. Lieben eine zweite Mittheilung desselben Verfassers: „Zur Theorie der Doppelbindung".

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht die zweite Mittheilung seiner Arbeit: „Über Raumcurven sechster Ordnung vom Geschlechte Eins".

X. SITZUNG VOM 23. APRIL 1891.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Oxydation der Natriumalkoholate durch den Sauerstoff der Luft“, von Herrn Franz v. Hemmelmayr in Prag.
2. „Über eine geometrische Darstellung in der Theorie der linearen Formen“, von Herrn Emil Waelsch, Privatdocent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
3. „Vollständige Lösung des imaginären Problems“, von Herrn F. J. Popp, wirklichen Lehrer zu Deutsch-Giesshübl (Böhmen).
4. „Über Functionen, welche gewissen Functionalgleichungen genügen“, II., von Herrn Dr. W. Wirtinger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien.

Herr Dr. J. Puluj, Prof. an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag, übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Über periodisch veränderliche elektromotorische Kräfte, welche in einem Leiter mit Selbstinduction nur in einer Richtung wirken“.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. C. Claus überreicht eine Abhandlung von stud. phil. Rudolf Ritter v. Stummer-Traunfels, betitelt: „Vergleichende Untersuchungen über die Mundwerkzeuge der Thysanuren und Collembola“.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Wiener Universität von Herrn

G. Protits ausgeführte Arbeit, betitelt: „Vergleichend-anatomische Untersuchung über die Vegetationsorgane der Kerrieen, Spiraeen und Potentilleen“.

Der Vorsitzende Herr Prof. J. Stefan überreicht eine Mittheilung: „Über Wheatstone's Bestimmung der Geschwindigkeit der Elektricität“.

Derselbe überreicht ferner eine von Herrn Dr. Gustav Jäger verfasste Abhandlung: „Über das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen“.

Herr Dr. Friedrich Bidschof, Assistent an der k. k. Universitätssternwarte zu Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Bestimmung der Bahn des Kometen 1890 II“.

Beiträge zur Kenntniss der Bildung der Harnsäure und der Xanthinbasen, sowie der Entstehung der Leucocytosen im Säugethierorganismus.

(Nach Versuchen, die zum Theile von den Herren Sadowenj, Mrazek und Formanek ausgeführt wurden.)

Von

J. Horbaczewski.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. April 1891.)

Im Sommer 1889 wurde über die Beobachtung berichtet,[1] dass bei der Behandlung der Milzpulpa mit Blut sich Harnsäure bildet. Durch längere Zeit anderweitig ämtlich in Anspruch genommen, war ich erst in letzter Zeit wieder in der Lage, diese Frage weiter zu verfolgen und erlaube mir, im Nachfolgenden die seit der erwähnten Publication im hiesigen Laboratorium diesbezüglich ausgeführten Versuche mitzutheilen.

I. Bildung der Harnsäure und der Xanthinbasen aus der Milzpulpa.

Was zunächst die Darstellung der Harnsäure aus der Milzpulpa anbelangt, so kann dieselbe am zweckmässigsten folgendermassen bewerkstelligt werden: Frische Milzpulpa wird mit der 8—10fachen Menge destillirten Wassers bei 50° C. durch etwa 8 Stunden digerirt. Bei dieser Digestion entwickeln sich allmälig Bacterien, es findet eine ziemlich intensive Gasentwickelung aus der Flüssigkeit statt, und macht sich gegen Ende des Versuches ein schwacher Fäulnissgeruch bemerkbar. Das Gewebe wird dabei grösstentheils zerstört und zum Theile gelöst. Der geringe Grad

[1] Untersuchungen über die Entstehung der Harnsäure im Säugethierorganismus. Monatshefte f. Chemie, 1889, S. 624.

der Fäulniss ist für das Gelingen des Versuches nothwendig, dagegen wird derselbe, falls die Flüssigkeit intensiver fault, vollkommen negativ ausfallen, weil durch intensivere Fäulniss die gebildeten Producte noch weiter zerfallen. Nach beendeter Digestion wird von dem Ungelösten abfiltrirt und die Lösung zur Entfernung der Eiweisskörper und Sterilisirung mit Bleiessig vorsichtig ausgefällt. Wird die nach dem Absetzen klar filtrirte und vom Blutfarbstoff roth gefärbte Flüssigkeit mit etwa der gleichen Menge arteriellen, frischen Blutes bei 40—50° C. durch einige Stunden erwärmt (oder mit einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd oder mit Luft bei Bruttemperatur anhaltend behandelt), so bildet sich Harnsäure. Auf diese Weise können aus 1 *g* Milzpulpa etwa 2·5 *mg* Harnsäure erhalten werden. In Betreff der Isolirung und der quantitativen Bestimmung derselben sei auf die eingangs erwähnte Mittheilung verwiesen.

In dieser Milzpulpalösung ist keine fertige Harnsäure enthalten, sondern Vorstufen derselben. Die weitere Untersuchung dieser Lösung ergab das folgende interessante Resultat: Wird die genannte, mit Bleiessig ausgefällte Lösung gekocht und nach dem Abfiltriren des Coagulums auf ein kleines Volumen eingedampft, so enthält der Rückstand keine Harnsäure, aber Xanthinbasen. Dieselben sind in der Lösung auch nicht fertig enthalten, sondern werden erst durch Kochen abgespalten.

Aus einer grösseren Menge von Milzpulpa hergestellte und nach Coagulation von Eiweiss auf ein kleines Volumen gebrachte Lösung wurde mit ammoniakalischer Silberlösung ausgefällt, der Niederschlag in Salpetersäure unter Zusatz von Harnstoff gelöst und die Lösung nach Kossel in üblicher Weise verarbeitet. Das Gemisch der abgeschiedenen Basen bestand aus Xanthin und Hypoxanthin, die die bekannten Reactionen gaben und bei der Stickstoffbestimmung (volumetrisch) folgende Zahlen lieferten:

a) Xanthin:

	Versuch	Theorie ($C_5H_4N_4O_2$)
1.	36·89% N	36·84% N
2.	36·63	

b) Hypoxanthin:

Versuch	Theorie ($C_5H_4N_4O$)
41·0% N	41·16% N.

Dieses Resultat, dass aus der Milzpulpalösung nur Xanthin und Hypoxanthin erhalten wurden, während Guanin und Adenin ganz fehlten, ist auf den ersten Blick überraschend, da, den Versuchen von Kossel entsprechend, aus der Milz alle vier Basen gewonnen werden sollten.

Dieses Resultat erklärt sich aber ziemlich einfach bei Berücksichtigung der Erfahrungen von S. Schindler,[1] welcher fand, dass Adenin und Guanin bei der Fäulniss in Hypoxanthin, respective Xanthin umgewandelt werden. Die Milzpulpalösung enthält zwar keine fertigen Xanthinbasen, sondern Vorstufen derselben, jedoch werden diese letzteren durch die Fäulniss offenbar ebenso wie die fertigen Basen derart oxydirt, dass bei nachheriger Spaltung derselben beim Kochen nur Xanthin und Hypoxanthin entstehen und daher die Bildung von Guanin und Adenin unmöglich ist.

Die Xanthinbasen liefern bei der Oxydation bekanntlich keine Harnsäure und sind, wie erwähnt, in der Milzpulpalösung nicht fertig enthalten, sondern in Form einer Atomgruppe, die bei der Fäulniss der Milzpulpa abgespalten wurde und aus welcher entweder Harnsäure oder Xanthinbasen entstehen können. Wird dieselbe vor der Spaltung oxydirt (mit Blut, H_2O_2 oder Luft), so bildet sich Harnsäure, findet eine einfache Spaltung derselben ohne Oxydation (durch Kochen) statt, so entstehen Xanthinbasen. Die Harnsäure und die Xanthinbasen entstehen demnach aus einer und derselben Atomgruppe, und zwar in äquivalenten Mengenverhältnissen, wie der folgende Versuch lehrt:

Aus 100 *g* Milzpulpa und 1 *l* Wasser wurde in der oben bezeichneten Weise eine Milzpulpalösung bereitet. 250 cm^3 dieser Lösung wurden mit etwa der gleichen Menge frischen Blutes durch einige Stunden auf 45° C. erwärmt, die Flüssigkeit coagulirt, eingedampft und in derselben die Harnsäure (mit Silberlösung und Magnesiamixtur etc.) bestimmt. Die Menge der Harnsäure betrug 0·0604 *g*, entsprechend 0·0201 *g* Stickstoff.

Eine zweite Partie der Milzpulpalösung (250 cm^3) wurde coagulirt, die Flüssigkeit verdampft, mit ammoniakalischer Silberlösung ausgefällt, der Niederschlag mit Schwefelnatrium zersetzt,

---

[1] Beiträge zur Kenntniss des Guanins, Adenins und ihrer Derivate. Zeitschrift f. physiol. Chemie, **13**, S. 440.

vom Schwefelsilber abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Es schied sich keine Harnsäure ab, der Rückstand enthielt aber Xanthinbasen. Derselbe wurde nochmals gelöst und die Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt, mit Schwefelnatrium wie früher behandelt und die Lösung des nach dem Eindampfen mit Salzsäure erhaltenen Niederschlages mit Lauge zur stark alkalischen Reaction versetzt und so im Vacuum durch 24 Stunden stehen gelassen, um etwa vorhandenes Ammoniak, das aus dem Silberniederschlage nicht leicht vollkommen zu entfernen ist, auszutreiben. Nun wurde die Flüssigkeit wieder angesäuert, zur Trockne verdampft und der Rückstand verbrannt. Derselbe enthielt 0·01995 *g* N, also eine Menge, die der aus der Harnsäure erhaltenen N-Menge nahezu gleichkommt. Es erscheint demnach dieselbe N-Menge entweder in Form von Harnsäure oder in Form von Xanthinbasen.

Es ist natürlich, dass aus der Milzpulpalösung nach dem Kochen die Xanthinbasen allein ohne eine Spur von Harnsäure nur dann erhalten werden, wenn man dafür Sorge trägt, dass sich die Lösung nicht oxydirt — es muss somit dieselbe bei möglichstem Sauerstoffabschluss verarbeitet werden. Dagegen muss die Milzpulpalösung vollständig oxydirt werden, wenn man aus derselben nur Harnsäure allein erhalten will, was am besten durch Erwärmen mit frischem Blut zu erzielen ist. Sind diese Bedingungen nicht eingehalten worden, so können in beiden Fällen Gemische von Harnsäure und der Xanthinbasen erhalten werden.

Diese gemeinsamen Vorstufen der Harnsäure und der Xanthinbasen konnten bis nunzu noch nicht isolirt werden. Dieselben können aus der Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung ausgefällt werden, jedoch ist die Zersetzung des Niederschlages mit Sulfiden oder Säuren unausführbar, weil das Silber zum Theile in Lösung bleibt und die Verbindungen sich zersetzen. Beim Eindampfen der Milzpulpalösung im Wasserbade bei 40—50° C. scheidet sich allmälig Harnsäure aus. Hoffentlich werden weitere Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, zum Ziele führen.

Schon in der früheren Mittheilung wurde darauf hingewiesen, dass die Verbindungen, aus welchen die Harnsäure bei der Behandlung der Milzpulpa mit Blut entsteht, in den lymphatischen

Elementen der Pulpa enthalten sein werden. Die nunmehr festgestellte Thatsache, dass die Harnsäure und die Xanthinbasen aus derselben Muttersubstanz sich bilden, liess keinen Zweifel darüber zu, dass die lymphatischen Elemente der Milz und speciell die Kerne derselben diese Muttersubstanz enthalten, da durch zahlreiche Untersuchungen, insbesondere von Kossel, die Thatsache eruirt wurde, dass das Vorkommen der Xanthinbasen in den Geweben durch die Anwesenheit der Kerne in den Gewebselementen bedingt ist, und dass aus Eiter (nach Miescher) dargestelltes Nucleïn (die Kerne) bei der Zersetzung mit Säure Xanthinbasen liefert. Ein directer Beweis, dass dem wirklich so sei, wurde auf diese Weise erbracht, dass aus der Milzpulpa (im Wesentlichen nach Miescher[1]) die Kerne dargestellt und geprüft wurden. Frische Milzpulpa wurde mit kräftig wirkender Pepsinsalzsäurelösung (3 pro mille HCl) durch etwa 24 Stunden bei 37—40° C. digerirt. Die ganze Flüssigkeit, in der die Kerne zum grossen Theile suspendirt sind, wurde mit Äther geschüttelt. Die Kerne setzen sich dabei oberhalb der wässerigen Flüssigkeit unter der braunen ätherischen Lösung in Form einer ziemlich dichten Schichte ab. Dieselben wurden getrennt, mit Wasser und Äther wiederholt geschüttelt, mit Alkohol, so lange sich dieser färbte, bei 40° C. digerirt, mit Äther ausgiebig extrahirt und als ein graues Pulver, welches bei der mikroskopischen Untersuchung als aus reinen Kernen bestehend sich erwies, erhalten.

Dieses Nucleïn in äusserst schwacher Lauge gelöst und mit Blut bis zur beginnenden Fäulniss bei 40° C. behandelt, lieferte Harnsäure. Die Nucleïnlösung kann auch mit einer Eiweisslösung in der Wärme faulen gelassen und die Flüssigkeit dann mit frischem Blut behandelt werden. Zu betonen wäre nur, dass das Nucleïn sich durch Fäulniss sehr langsam zersetzt, und dass demnach die Gemische durch längere Zeit stehen gelassen werden müssen. Am leichtesten zersetzt sich das Nucleïn, wenn man die Lösung desselben mit Milzpulpa und Wasser erwärmt, worauf das Plus der aus dem Nucleïn erhaltenen Harnsäure durch Vergleich mit der aus derselben Milzpulpamenge allein erhaltenen Harnsäuremenge constatirt werden kann.

---

[1] Med. chem. Unters. v. Hoppe-Seyler, S. 441.

Es wurde schon in der früheren Mittheilung berichtet, dass man auch durch siedendes Wasser aus der Milzpulpa eine Lösung erhält, die bei Behandlung mit Blut Harnsäure liefert; jedoch ist dieses Verfahren nicht verwendbar, weil bei demselben die Harnsäurevorstufen zum grossen Theile ungelöst bleiben oder zerstört werden, so dass nur eine sehr geringe Menge derselben übrig bleibt. Eine andere Methode der Zersetzung des Nucleïns als die durch Fäulniss, um die gemeinsamen Vorstufen der Harnsäure und der Xanthinbasen abzuspalten, wurde vorläufig nicht aufgefunden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich daher, dass das Nucleïn der lymphoiden Elemente der Milzpulpa als Muttersubstanz nicht nur der Xanthinbasen, sondern auch der Harnsäure zu betrachten ist. Ob auch das Protoplasma dieser Elemente diese Vorstufen enthält, ist vorläufig nicht entschieden. Ein zwingender Grund für eine derartige Annahme ist zwar nicht gegeben — diese Möglichkeit aber vorläufig nicht ganz ausgeschlossen.

Hier muss noch hervorgehoben werden, dass auf die nahen Beziehungen der Xanthinbasen und der Harnsäure und auf die Möglichkeit der Harnsäurebildung aus denselben und aus dem Nucleïn schon vor längerer Zeit von vielen Forschern (Kossel, Schröder, Minkowski, Nencki und Sieber, Kerner, Ebstein und neulich Stadthagen) hingewiesen wurde, dass jedoch der experimentelle Beweis nicht erbracht werden konnte.

II. Bildung der Harnsäure aus anderen Organen.

Die weitere Frage, in welchen anderen histologischen Elementen, beziehungsweise Organen des Säugethierkörpers Muttersubstanzen der Harnsäure enthalten sind, wurde über meinen Vorschlag von Herrn Dr. Alexis Sadowenj, Docenten an der kais. medicinischen Militärakademie in St. Petersburg, im hiesigen Laboratorium noch im Sommer 1889 in Untersuchung gezogen.[1] Die erhaltenen Resultate sind im Nachfolgenden (Versuchsnummern

[1] Herr Dr. Sadowenj soll seither zum Professor an der medicinischen Facultät in Kiew ernannt worden sein, jedoch blieben zwei an ihn dorthin gerichtete Briefe mit der Bitte um Veröffentlichung der Arbeit unbeantwortet, so dass ich mich gezwungen sah, wenigstens die mir bekanntgewordenen Resultate hiemit zu veröffentlichen.

1—45) zusammengestellt. Das Verhalten der übrigen, vom Herrn Sadowenj nicht untersuchten Organe studirte Herr Emanuel Formanek[1] und erhielt die sub Versuchsnummern 46—80 angeführten Resultate.

Die untersuchten Organe, sowie das Blut rührten meistens von jungen Kälbern her und wurden immer vollkommen frisch, gewöhnlich noch thierwarm verarbeitet. Nur Herr Formanek untersuchte einige Organe von möglichst frischen Leichen. Herr Sadowenj untersuchte ausserdem noch Eiter, der auf der chirurgischen Klinik des Herrn Prof. Weiss aus einem „kalten" Abscesse entleert wurde.

Die Organe (20—100 *g*) wurden möglichst fein zerkleinert, gewogen, mit 300—500 *g* Blut gemischt und in einem auf circa 40° C. erwärmten Brutkasten durch mehrere Stunden, dann gewöhnlich über die Nacht, in dem langsam auskühlenden Brutofen ohne Erwärmen stehen gelassen. Da im Sommer, als Herr Sadowenj die Versuche anstellte, in den Gemischen rasch Fäulniss auftrat und durch dieselbe Harnsäure zerstört wird, so wurde den Gemischen etwas pulverisirtes Thymol zugesetzt, um die Fäulniss einzuschränken. Die Gemische wurden in Stöpselgläsern oder Kolben stehen gelassen und während des Erwärmens mehrmals mit Luft durchgeschüttelt. Das Durchleiten der Luft durch die Gemische während des Erwärmens wurde unterlassen, da dasselbe, wie Versuche mit Milzpulpa ergaben, auf das Versuchsresultat keinen wesentlichen Einfluss ausübt, wenn mit Sauerstoff gesättigtes Blut und in genügender Menge verwendet wird. Was die sonstige Versuchsanordnung, sowie die Methode der Isolirung und quantitativen Bestimmung der Harnsäure anbelangt, so wurde genau in der bei den Versuchen mit Milzpulpa angegebenen Weise verfahren, worüber in der eingangs erwähnten Mittheilung nachgesehen werden möge.

Bei den Versuchsresultaten von Herrn Sadowenj ist die Dauer, wie lange die Gemische erwärmt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurden, angegeben, bei den Versuchen von Herrn Formanek fehlen diese Angaben. Hier wurde

---

[1] Derselbe unterstützte mich auch vielfach bei der Ausführung zahlreicher Versuche, wofür ich ihm hier meinen besten Dank sage.

das Erwärmen so lange fortgesetzt, bis sich ein Fäulnissgeruch eben bemerkbar machte. Derselbe tritt bei Verarbeitung der Leber schon sehr bald (nach wenigen Stunden) auf, und muss das Gemisch sofort coagulirt werden. In anderen Fällen wurden die Gemische, sobald Fäulnissgeruch auftrat, aus dem Brutofen entfernt und über die Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und erst am nächsten Morgen coagulirt. Nach Vorversuchen, die Herr Sadowenj anstellte, schien es, als ob die Leber keine Harnsäure liefern würde — bei derselben war aber der Fäulnissprocess offenbar schon zu weit fortgeschritten, woraus sich das negative Resultat erklärt, da die Leber auch Harnsäure liefert, wenn die Zersetzung entsprechend durchgeführt wird. Das Gehirn, die Haut und die Knorpel gerathen dagegen nur langsam in faulige Zersetzung und müssen daher viel länger erwärmt werden.

Um zu sehen, ob und in welcher Menge in den untersuchten Organen und im angewandten Blute fertige Harnsäure enthalten ist, wurde eine Partie des verkleinerten Organs mit derselben Blutmenge, die beim Versuche verwendet wurde, gemischt, sofort coagulirt und in derselben die Harnsäure bestimmt.

In allen Fällen, wo die Harnsäure abgeschieden wurde, wurde dieselbe nach der Wägung mikroskopisch und mittelst der Murexidreaction geprüft.

Versuchsnummer	Organ	Menge desselben (Gramm)	Erwärmt durch Stunden	Nachher bei gewöhnlicher Temp. gest. durch Stunden	Gefundene Harnsäuremenge in Milligr.	Harnsäure in der Controlprobe in Milligr.
1	Dünndarmschleimhaut (Kalb)	20	$6^1/_2$	15	26·0	—
2	„	20	—	—	—	Spuren
3	„	50	$6^1/_2$	10	42·0	—
4	„	50	—	—	—	Spuren
5	„	40	6	14	42·0	—
6	„	40	—	—	—	0·5
7	„	58	5	11	35·0	—
8	Knochenmark (Kalb)	14	6	10	6·8	—
9	„	59	6	10	21·0	—
10	„	59	—	—	—	Spuren
11	„	48	6	12	20·3	—

Versuchsnummer	Organ	Menge desselben (Gramm)	Erwärmt durch Stunden	Nachher bei gewöhnlicher Temp. gest. durch Stunden	Gefundene Harnsäuremenge in Milligr.	Harnsäure in der Controlprobe in Milligr.
12	Knochenmark (Kalb)	45	6	—	22·0	—
13	"	45	—	—	—	4·0
14	Thymus (Kalb)	50	7	—	24·0	—
15	"	50	—	—	—	1·1
16	"	65	6	13	70·0	—
17	"	65	—	—	—	0·8
18	"	65	6	13	13·0	—
19	Dünndarmschleimhaut (Kalb)	50	6	13	66·1	—
20	"	50	6	13	35·0	—
21	"	50	—	—	—	Spuren
22	"	50	7	12	17·7	—
23	Leber (Kalb)	50	—	—	—	0·3
24	"	50	—	—	—	0·3
25	Muskeln (Kalb)	50	$6^1/_2$	—	5·0	—
26	"	50	8	12	4·0	—
27	"	50	—	—	—	1·8
28	"	50	7	13	2·8	—
29	"	50	—	—	—	1·0
30	Sehnenbindegewebe (Kalb)	25	6	13	1·1	—
31	"	40	7	13	1·3	—
32	Ohrknorpel (Kalb)	38	7	13	1·0	—
33	"	40	6	13	7·6	—
34	Speicheldrüsen (Kalb)	25	7	13	2·8	—
35	"	27	7	13	12·5	—
36	Magenschleimhaut (Kalb)	50	7	13	9·8	—
37	"	50	7	12	9·2	—
38	"	50	6	11	11·3	—
39	"	50	—	—	—	1·1
40	Pancreas (Kalb)	27	6	11	3·0	—
41	"	30	6	11	3·7	—
42	"	30	—	—	—	Spuren
43	Nackenband (Kalb)	50	7	13	7·0	—
44	"	17	7	13	2·0	—
45	Eiter (Mensch)	100	6	13	20·4	—
46	"	100	—	—	—	0·9
47	Leber (Kalb)	100	.	.	60·0	—
48	"	100	—	—	—	Spuren

Versuchsnummer	Organ	Menge desselben (Gramm)	Erwärmt durch Stunden	Nachher bei gewöhnlicher Temp. gest. durch Stunden	Gefundene Harnsäuremenge in Milligr.	Harnsäure in der Controlprobe in Milligr.
49	Leber (Kalb)	100	—	—	—	3·5
50	"	50	.	.	33·5	—
51	Leber (Mensch)	50	.	.	29·5	—
52	"	50	—	—	—	θ
53	"	50	.	.	32 7	—
54	"	50	—	—	—	θ
55	"	50	.	.	31·1	—
56	"	50	—	—	—	θ
57	Lunge (Kalb)	100	.	.	68·8	—
58	"	100	—	—	—	11·5
59	"	50	.	.	37·9	—
60	Lunge (Mensch)	50	.	.	21·0	—
61	"	50	—	—	—	θ
62	"	50	.	.	19·2	—
63	"	50	—	—	—	θ
64	"	50	.	.	22·1	—
65	"	50	—	—	—	θ
66	Gehirn (Kalb)	50	.	.	42·7	—
67	"	50	—	—	—	16·7
68	Gehirn (Mensch)	50	.	.	15·9	—
59	"	50	—	—	—	θ
70	"	50	.	.	14·3	—
71	"	50	.	.	13·9	—
72	"	50	—	—	—	θ
73	Niere (Mensch)	50	.	.	9·4	—
74	"	50	—	—	—	1·4
75	"	50	.	.	3·8	—
76	"	50	.	.	7·4	—
77	Haut (Mensch)	36	.	.	29·8	—
78	"	36	—	—	—	θ
79	"	50	.	.	22·2	—
80	"	50	—	—	—	θ

Aus den in der vorstehenden Tabelle mitgetheilten Versuchsresultaten geht zunächst hervor, dass ein ähnliches Verhalten wie die Milzpulpa — mit Ausnahme der Sehnen — sämmtliche untersuchten Kalbs- und Menschenorgane zeigen, indem dieselben bei

Behandlung mit Blut bis zur beginnenden Fäulniss Harnsäure liefern. Wie die mitgetheilten Controlbestimmungen beweisen, ist in den Organen und im Blute entweder gar keine, oder nur in Spuren Harnsäure enthalten — nur im Kalbsgehirn und in der Kalbslunge wurden je einmal etwas merklichere Mengen gefunden — ein Befund, der vorläufig mit Bestimmtheit nicht zu erklären ist. Dagegen fand in fast allen Versuchen eine ganz deutlich wahrnehmbare Harnsäurebildung bei Behandlung der Organe mit Blut statt. Es muss hervorgehoben werden, dass es möglich ist, dass nicht in allen Fällen der Versuch derart ausgeführt wurde, dass bei demselben diejenige Harnsäuremenge erhalten wurde, die überhaupt erhalten werden kann — indem das Optimum möglicherweise nicht erzielt wurde, was bei der Anwendung der primitiven Methode leicht möglich ist.

Aus den Versuchen ist ferner zu ersehen, dass sich Kalbsorgane und Menschenorgane im Grossen und Ganzen ziemlich gleich verhalten — in Betreff der Milz vom Menschen wurde das gleiche Verhalten bereits in der eingangs erwähnten Mittheilung constatirt. Ein Unterschied scheint nur in der Richtung zu bestehen, dass Kalbsorgane mehr Harnsäure liefern als Organe vom Menschen, was damit zusammenhängen dürfte, dass die ersteren von jüngeren Individuen herrühren, die einen regeren Stoffwechsel haben.

Die bei der Behandlung der Organe mit Blut sich bildende Harnsäure entsteht offenbar aus Muttersubstanzen, die mit den in der Milz enthaltenen identisch sind. Die gleiche Art der Entstehung spricht dafür. Auch kann man aus zerkleinerten Organen durch mehrstündige Digestion mit Wasser bis zur beginnenden Fäulniss, ähnlich wie aus Milzpulpa Lösungen erhalten, die bei Behandlung mit Blut Harnsäure liefern. Ferner ist kaum zu bezweifeln, dass diese Muttersubstanzen ebenso wie in der Milz in den Zellkernen oder dem Nucleïn der Organe enthalten sind, welches durch Bacterienwirkung zerfällt. Die Zerfallsproducte liefern dann bei der Oxydation Harnsäure. Werden dagegen die Organe mit Säuren gekocht, so entstehen dabei, wie insbesondere aus den Versuchen von Kossel hervorgeht, Xanthinbasen.

Die Frage, ob die in den verschiedenen Organen enthaltenen Nucleïne identisch sind, ist bei unseren jetzigen, ganz unzulänglichen Kenntnissen derselben gar nicht entschieden — es ist aber

sehr wahrscheinlich, dass alle diese Nucleïne dieselbe Atomgruppe enthalten, aus der entweder Xanthinbasen oder Harnsäure entstehen kann.

Hier wäre noch eines Fundes zu erwähnen, über den K. B. Hofmann[1] berichtet, dass an der Oberfläche der Gesichtshaut, der Leber und der Schleimhaut des Magens einer zwei Monate beerdigt gewesenen Leiche sich weisse Flecken von Harnsäurekrystallen gebildet hatten. Aus den obigen Versuchen ist die Harnsäurebildung an den genannten Organen leicht verständlich.

Auch die Beobachtung von Chrzonszczewski[2] und Pawlinoff,[3] dass nach der Unterbindung der Ureteren die Harnsäuredepots in den Geweben der Vögel sich fast immer in der Nähe der Zellkerne finden, erklärt sich ziemlich einfach aus den obigen Befunden.

III. Harnsäurebildung im Säugethierorganismus in der Norm.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass in allen Organen des Thierkörpers Substanzen enthalten sind, aus denen unter entsprechenden Bedingungen Harnsäure entstehen kann. Dieselben sind Nucleïne. Es frägt sich, ob dieselben auch in vivo Muttersubstanzen der Harnsäure bilden?

Zunächst wurden Versuche angestellt, wie sich in den Körper eingeführtes Nucleïn in dieser Beziehung verhält. Das aus der Milzpulpa dargestellte Nucleïn (vergl. Cap. I) bewirkt nach Einverleibung in den Thierkörper in der That eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung.

a) Einem Kaninchen, welches mit Brot und Kraut gefüttert wurde, und welches an 2 Normaltagen 7, respective 8 *mg* Harnsäure durch den Harn entleerte, wurden 0·75 *g* in äusserst verdünnter Lauge gelöstes Nucleïn subcutan injicirt. Der am Versuchstage entleerte Harn enthielt 25·8 *mg* Harnsäure.

b) Bei einem zweiten, an einem anderen Kaninchen in derselben Weise angestellten Versuche wurde auch eine Vermehrung der ausgeschiedenen Harnsäure gefunden.

---

[1] Lehrb. d. Zooch., 1883, S. 512.

[2] Virchow's Arch., **55**, S. 174.

[3] Ebenda, **2**, S. 166.

	Harn+Spül-wasser	Gesammt-N	Harnsäure
I. Normaltag....	430 cm^3	1·24 *g*	1·5 *mg*
II. "	400	1·12	2·0
III. "	380	1·02	1·8
IV. "	360	0·853	1·0
V. Nucleïntag ...	290	1·323	8·2

c) Ein Mann ernährte sich während der 5tägigen Versuchsdauer mit 485 *g* Fleisch (als Beefsteak zubereitet), 350 *g* Weissbrod, 40 *g* Butter und 2 *l* Bier pro Tag. Am 5. Versuchstage nahm derselbe noch 5 *g* Milzpulpanucleïn suspendirt in Wasser ein. Die Analyse des Harnes ergab das folgende auf eine Vermehrung der Harnsäure hinweisende Resultat:

	Harnmenge	Gesammt-N	Harnsäure
I. Normaltag	1600 cm^3	16·36 *g*	0·981 *g*
II. "	1850	17·16	0·912
III. "	2150	15·68	0·981
IV. "	1590	18·31	1·017
V. Nucleïntag....	1925	19 81	1·211

d) Da dieser Versuch aus äusseren Gründen abgebrochen werden musste, so wurde noch ein derartiger Versuch angestellt. Die täglich eingenommene Nahrung des Versuchsmannes bestand aus 250 *g* Fleisch (sorgfältig auspräparirt und dann als Beefsteak gebraten), 100 *g* Emmenthalerkäse, 100 *g* Reis, 100 *g* Butter, 200 *g* Weissbrod, Infus aus 1·5 *g* Thee, 2·5 *g* Kochsalz, 1000 cm^3 Bier und 500 cm^3 Wasser. Die erhaltenen Resultate sind nachfolgende:

	Versuchstag	Harnmenge	Gesammt-N	Harnsäure
	I.......	1350 cm^3	—	0·689 *g*
	II.......	1300	17·75 *g*	0·758
	III.......	1870	17·68	0·670
	IV.......	1200	18·25	0·737
	V.......	1260	16·01	0·721
	VI.......	1450	17·13	0·861
10 *g* Nucleïn eingenommen	VII.......	1410	15·53	1·000
	VIII.......	1360	15·85	0·951
	IX.......	1340	16·05	0·813
	X.......	1500	16·36	0·783
	XI.......	1480	16·09	0·704

An den 6 Normaltagen wurden daher im Mittel 17·36 *g* N und 0·739 *g* Harnsäure ausgeschieden. Nach Einnahme von Nucleïn sank die N-Ausscheidung, während diejenige der Harnsäure unzweifelhaft anstieg. An den zwei nächstfolgenden Tagen ist diese Vermehrung der Harnsäureausscheidung noch bestehend und sinkt langsam ab, während die N-Ausscheidung langsam ansteigt.

e) Ein Mann hungerte 18 Stunden lang und nahm dann 5·5 *g* Nucleïn suspendirt im Wasser ein. Da beim Hunger von der 13. Stunde nach der Nahrungsaufnahme an die stündliche Harnsäureausscheidung in den nächsten Stunden sich nicht ändert (vergl. später), so kann aus dem Vergleiche der in der reinen Hungerperiode und der nach Einnahme von Nucleïn ausgeschiedenen Harnsäuremenge geschlossen werden, ob das Nucleïn die Harnsäurebildung beeinflusst. In dem 2stündigen Hungerharne (von der 17. und 18. Hungerstunde 9—11 Uhr Früh), sowie in den 2stündigen Harnportionen nach Einnahme von Nucleïn (11—1, 1—3 und 3—5 Uhr Nachmittags) wurden die Harnsäure und der Gesammt-N bestimmt, und es wurden folgende Resultate erhalten:

	Stunde	Harnmenge	Gesammt-N	Harnsäure
	9—11 . . .	81 cm^3	1·065 *g*	46·8 *mg*
Um 11 Uhr wurde Nucleïn eingenommen	11—1	670	1·040	46·9
	1—3	335	1·013	64·7
	3—5	148	1·096	93·6

Es ist demnach beim hungernden Menschen 2 Stunden schon nach Einnahme von Nucleïn eine deutliche Zunahme der Harnsäureausscheidung zu constatiren.

f) Ein zweiter, an einem anderen Versuchsmanne in derselben Weise angestellter Versuch ergab ein ähnliches, aber weniger entscheidendes Resultat:

	Stunde	Harn	Gesammt-N	Harnsäure
	9—11	400 cm^3	1·214 *g*	42·8 *mg*
11 Uhr Nucleïn-einnahme	11—1	550	1·179	37·8
	1—3	115	0·831	55·0
	3—5	250	1·219	43·0

Stadthagen[1] verfütterte einem Hunde Hefenucleïn, gelangte aber zu einem vollkommen negativen Resultate — die Harnsäure hatte nicht zugenommen. Es ist vorläufig schwierig, dieses Resultat zu erklären. Vielleicht verhält sich der Hundeorganismus anders oder ist die Nucleïnart Schuld daran.

Wenn nun in den Thierkörper eingeführtes Nucleïn eine vermehrte Ausscheidung und offenbar auch Bildung der Harnsäure, wenigstens beim Menschen und Kaninchen, bewirkt, so ist es denkbar, dass im Organismus die Harnsäure auch aus Nucleïn, beziehungsweise beim Zerfalle nucleïnhältiger Gewebe sich bilden kann, so dass die Bildung der Harnsäure (und der Xanthinbasen) als Ausdruck des Zerfalles nucleïnhältiger Gewebe betrachtet werden könnte.

Obzwar bei den Versuchen die Organe, beziehungsweise das Nucleïn durch Fäulniss gespalten werden musste, um Harnsäure zu erhalten, und im Organismus keine Fäulniss in den Geweben vor sich geht, so besteht doch keine Schwierigkeit für die Annahme einer ähnlichen Spaltung des Nucleïns im Organismus, da analoge Processe bekannt sind und nach Nucleïneingabe eine Vermehrung der Harnsäure constatirt wurde.

Wenn man zunächst die Verhältnisse im normalen Organismus diesbezüglich in Betracht zieht, so muss mit Voit[2] zugegeben werden, dass die Gewebselemente des normalen Organismus im Grossen und Ganzen keinem raschen Wechsel unterliegen können, dass dieselben im Gegentheil offenbar lange persistiren und einem Zerfalle nicht so leicht anheimfallen. Eine Ausnahme davon bilden — wenn von den epidermoidalen Gebilden und gewissen Drüsen abgesehen wird — die Leucocyten, die zweifellos einem raschen Wechsel unterliegen. Es ist bekannt, dass die Nahrungs- (Fleisch-) Aufnahme eine bedeutende Vermehrung derselben im Blute — eine sogenannte Verdauungsleucocytose — veranlasst, und dass schon wenige Stunden nach der Nahrungsaufnahme dieselben aus dem Blute wieder verschwinden. Die Schicksale dieser aus dem Kreislaufe verschwundenen Leucocyten sind nicht näher bekannt — es dürfte aber keinem Zweifel unterliegen, dass die-

---

1 Virch. Arch., 119, S. 420.

2 Physiol. d. allg. Stoffwechsels und d. Ernährung. 1881, S. 274 u. ff.

selben in den Geweben zu Grunde gehen, und dass die Zerfallsproducte derselben offenbar als Nährmateriale für die Gewebe dienen. Unter diesen Zerfallsproducten muss aber auch das Leucocytennucleïn und die Zersetzungsproducte desselben auftreten, die aber zur Bildung der Harnsäure, respective der Xanthinbasen beitragen können. Wenn die Leucocyten auch an der Bildung der rothen Blutkörperchen participiren — wie angenommen wird — so muss auch bei diesem Processe, da nucleïnfreie Elemente entstehen, das Nucleïn, d. i. die Muttersubstanz der Harnsäure und der Xanthinbasen in Freiheit gesetzt werden.

In bester Übereinstimmung mit der Ansicht, dass im Säugethierorganismus in der Norm nur die Leucocyten, respective deren Zerfallsproducte die Muttersubstanzen der Harnsäure abgeben, befinden sich die bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen betreffend das Verhalten des Leucocytengehaltes des Blutes und der Harnsäureausscheidung in der Norm.

Es sei zunächst darauf hingewiesen, dass im Kindesalter das Blut einen bedeutenden Gehalt an Leucocyten aufweist, einen weit höheren als das Blut Erwachsener, und gerade bei Kindern ist eine relativ grössere Harnsäureausscheidung constatirt worden als bei Erwachsenen. So werden z. B. bei Neugeborenen in den ersten Lebenstagen 7—8%, bei Erwachsenen nur 1—2% des Gesammtstickstoffes in Form von Harnsäure ausgeschieden.

Aus zahlreichen Versuchen aus älterer und neuerer Zeit geht ferner hervor, dass beim Menschen die Menge der ausgeschiedenen Harnsäure hauptsächlich von der Qualität und der Quantität der Nahrung abhängt. Im Hungerzustande ist die Harnsäureausscheidung gering — steigt aber nach Aufnahme von Eiweiss rasch, um schon nach einigen Stunden abzufallen. In dieser Beziehung sei auf die ersten diesbezüglichen Versuche von H. Ranke,[1] sowie auf die neuesten von Mareš[2] und von Camerer,[3] welche Beobachtungen im Wesentlichen übereinstimmen, hingewiesen. Mareš verfolgte eingehend das Verhalten der Harnsäureausscheidung im nüchternen Zustande und nach

[1] Beobachtungen und Versuche über die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen etc. München, 1858.

[2] Sborník lék. II, I. Heft. Ctrbl. f. d. m. Wiss., 1888, S. 2.

[3] Zeitschr. f. Biolog., 26, S. 84.

Fleischaufnahme und fand, dass dieselbe in der 13. Stunde nach Nahrungsaufnahme auf das Minimum sinkt und sich nun von Stunde zu Stunde bis zur 24—27. Stunde kaum ändert, dass dagegen nach Fleischaufnahme sehr bald eine bedeutende Vermehrung der Harnsäureausscheidung auftritt. Auch ältere Versuche, die nach weniger zuverlässigen Methoden ausgeführt wurden, ergaben im Wesentlichen damit übereinstimmende Resultate.

Anderseits wurde schon zum Theile durch ältere Versuche, insbesondere aber durch neuere Untersuchungen von Pohl[1] am Hunde und von v. Limbeck[2] beim Menschen sichergestellt, dass bei Gesunden in der Regel im nüchternen Zustande der Leucocytengehalt des Blutes um die 18. Stunde auf das Minimum sinkt, dass dagegen 1—2 Stunden nach Fleischaufnahme eine bedeutende Vermehrung der Leucocytenzahl im Blute auftritt, die nach einigen Stunden wieder abfällt.

Diese Verhältnisse wurden an 5 jungen, gesunden Leuten (Candidaten der Medicin) studirt, indem bei denselben nach 18 stündigem Hungern der Leucocytengehalt des Blutes untersucht und in der zweistündigen Hungerharnmenge (von der 17. und 18. Hungerstunde) die Harnsäure neben dem Gesammt-N bestimmt wurde, worauf dieselben 400—500 *g* Fleisch, das gebraten wurde, circa 250 *g* Brot, 40 *g* Butter und 1 *l* Bier zu sich nahmen. Darauf wurde in dem von der 3.—5. Stunde nach der Nahrungsaufnahme gelassenen Harne abermals Harnsäure und der Gesammt-N bestimmt und zwischen der 4.—5. Stunde der Leucocytengehalt des Blutes untersucht.

Die Untersuchung des Leucocytengehaltes des Blutes wurde wie in diesem Falle, so auch in allen übrigen unten angeführten von Herrn Dr. Mrazek, Institutsassistenten, mit dem Zeiss-Thoma'schen Apparate vorgenommen, wobei das Blut durch einen Einstich mittelst einer Lancette in die Fingerbeere ohne Quetschung gewonnen und der frei ausfliessende Blutstropfen im Apparate mit 0·3% Essigsäure gewöhnlich auf das 10fache — und nur selten, wenn der Tropfen zu klein war, auf das 20fache

---

[1] Arch. f. exp. Path. und Pharmacol., 25, S. 31.

[2] Zeitschr. f. Heilkunde, X.

verdünnt wurde, worauf die Zählung der Leucocyten, die gewöhnlich wiederholt wurde, nach dem Absetzen derselben in der Zählkammer am ganzen Theilungsnetz vorgenommen wurde.

Die Zahlen für den Leucocytengehalt beziehen sich auf 1 mm^3 Blut.

Die erhaltenen Versuchsresultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Versuchsmann	Hungerzustand				Nach Aufnahme der Fleischnahrung			
	Leucocytenzahl nach 18 St. Hungern	Harn von der 17. und 18. Hungerstunde in Ccm.	Harnsäuregehalt in Milligramm	Gesammt-N-Gehalt in Milligramm	Leucocytenzahl 5 Stunden nach Aufnahme der Nahrung	Harn von der 4. und 5. Stunde nach Nahrungsaufnahme	Harnsäuregehalt in Milligramm	Gesammt-N-Gehalt in Milligramm
Bl.	4500	170	39·9	1034	7250 = +61·1%	340	148·1 = +271·0%	1445
Ja.	4750	50	42·5	642	7500 = +57·9%	85	117·3 = +176%	1014
Fk.	5002	120	49·6	1056	7744 = +54·8%	330	143·2 = +188%	1838
Li.	9950	50	57·2	756	14·900 = +49·7%	260	106·0 = +86%	1445
Wi.	5700	160	33·3	463	7700 = +35·1%	85	102·0 = +206%	925

Die mitgetheilten Resultate ergeben in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen, dass bald nach Fleischaufnahme, während der Leucocytengehalt des Blutes steigt, auch eine sehr bedeutende Steigerung der Harnsäureausscheidung auftritt, während die Harnstoff-, beziehungsweise Gesammt-N-Ausscheidung in dieser Zeit noch nicht sehr vermehrt ist.

Dass die Qualität der Nahrung die Harnsäure-Ausscheidung, beziehungsweise -Bildung beeinflusst, wird von allen Autoren zugegeben. Während aber einige angeben, dass bei ein und demselben Individuum nach Fleischaufnahme eine sehr bedeutende, nach vegetabilischer Kost dagegen nur eine sehr unbedeutende Menge von Harnsäure ausgeschieden wird, betonen wieder andere, dass bei vegetabilischer Kost zwar etwas weniger Harnsäure, als nach Fleischaufnahme ausgeschieden wird, dass demnach die

Qualität der Nahrung auf die Harnsäureausscheidung keinen sehr bedeutenden Einfluss ausübt.

Zur Illustration dieser Meinungsdifferenzen mögen hier aus den Literaturangaben folgende zwei Beispiele Erwähnung finden:

Nach Bunge[1] schied ein gesunder junger Mann bei animalischer Nahrung neben 67·2 *g* Harnstoff etc. 1·4 *g* Harnsäure, bei vegetabilischer Kost dagegen neben 20·6 *g* Harnstoff nur 0·25 *g* Harnsäure aus.

Eine wesentlich andere Angabe findet man bei Ranke (l. c.), der bei reiner Fleischkost 0·88 *g*, bei vegetabilischer Kost dagegen 0·65 *g* Harnsäure zur Ausscheidung brachte und aus dem Versuche schloss, dass die Harnsäureausscheidung von der Art der Nahrung verhältnissmässig unabhängig ist. Aus dem oben angeführten Versuche von Bunge geht aber das Gegentheil hervor.

Da an der Correctheit der Durchführung beider Versuche gar nicht gezweifelt werden kann, so muss der Grund dieser Differenz beider Versuchsresultate durch andere Verhältnisse bedingt sein, und es muss an das Nächstliegende, an die individuelle Verschiedenheit beider Versuchsindividuen, die in diesen beiden Versuchen verwendet wurden, gedacht werden.

Um diese Verhältnisse näher kennen zu lernen, wurden Versuche über den Einfluss der vegetabilischen Kost auf die Harnsäureausscheidung an den vier Individuen, die im vorigen Versuche verwendet wurden, angestellt. Die Versuchsmänner hungerten 18 Stunden wie im vorigen Versuch. Darauf erhielten dieselben statt der Fleischkost eine rein vegetabilische Kost, bestehend aus gekochtem Reis in Quantitäten, die sie bewältigen konnten, mit 40 *g* Butter, 250 *g* Brod und 1 *l* Bier. Darauf wurde der Harnsäure- und Gesammt-N-Gehalt des von der 3.—5. Stunde nach der Nahrungsaufnahme ausgeschiedenen Harnes, sowie der Leucocytengehalt des Blutes zwischen der 4.—5. Stunde, wie im vorigen Versuch, bestimmt. Zum Vergleich sind die Resultate, die im Hungerzustande im vorigen Versuche erhalten wurden, noch einmal angeführt. Der Versuch mit vegetabilischer Kost folgte den nächsten Tag auf den ersten Versuch.

---

[1] Lehrb. der physiol. und pathol. Ch., II. Aufl., S. 293.

Versuchsmann	Hungerzustand				Nach Aufnahme der vegetabilischen Nahrung			
	Leucocytenzahl nach 18 St. Hungern	Harn in der 17. und 18. Hungerstunde in Ccm.	Harnsäuregehalt in Milligramm	Gesammt-N-Gehalt in Milligramm	Leucocytengehalt 5 Stunden nach Aufnahme der Nahrung	Harn von der 4. und 5. St. nach Aufnahme der Nahrung in Ccm.	Harnsäuregehalt in Milligramm	Gesammt-N-Gehalt in Milligramm
Bl.	4500	170	39·9	1034	5900 = +23·7%	95	77·4 = +94%	869
Ja.	4750	50	42·5	642	4900 = +3·1%	55	52·9 = +24·5%	793
Fk.	5002	120	49·6	1056	5050 = +0·95%	280	59·3 = +19·5%	1159
Wi.	5700	160	33·3	463	5850 = +2·5%	290	42·3 = +27·0%	1086

Bei Betrachtung dieser Versuchsresultate ergibt sich zunächst, dass nicht alle vier Versuchsmänner das gleiche Verhalten zeigten, trotzdem die Versuche in ganz gleicher Weise angestellt wurden. Während beim Versuchsmanne Bl. nach Aufnahme vegetabilischer Kost die Harnsäure beinahe auf das Doppelte des Hungerwerthes stieg, ist bei den übrigen drei Versuchsmännern (Ja., Fk. und Wi) nur eine unbedeutende Steigerung (um $^1/_5$—$^1/_4$ des Hungerwerthes) aufgetreten. Es schliesst sich demnach der Fall Bl. an den Versuch von Ranke, die übrigen drei an den von Bunge an. Es dürfte demnach bei Berücksichtigung dieser, sowie der anderen Versuche, die in Betreff der Harnsäureausscheidung nach Aufnahme vegetabilischer Nahrung bekannt wurden, keinem Zweifel unterliegen, dass in dieser Beziehung einzelne Individuen bedeutende Differenzen aufweisen.

Einen Aufschluss über den Grund dieses differenten Verhaltens der Harnsäureausscheidung bei unseren Versuchsmännern bietet das Verhalten des Leucocytengehaltes des Blutes bei denselben. Während bei den drei Versuchsindividuen, bei denen nach Aufnahme vegetabilischer Kost keine merkliche Vermehrung der Harnsäureausscheidung beobachtet wurde, auch keine merkliche Vermehrung des Leucocytengehaltes des Blutes sich einstellte, erschien beim Versuchsmanne Bl., bei dem die Harnsäure-

menge beinahe verdoppelt wurde, auch eine sehr merkliche Steigerung der Leucocytenzahl im Blute.

Diese Thatsache steht in bester Übereinstimmung mit der Vorstellung, dass die Harnsäure in der Norm aus den Leucocyten entsteht.

Zur Erprobung der Stichhältigkeit der Annahme, dass die Harnsäurebildung im Organismus in der Norm von dem Leucocytengehalte des Blutes und nur mittelbar von der Nahrungsaufnahme abhängig ist, war es von grosser Wichtigkeit zu untersuchen, wie sich dieselbe nach Aufnahme der Fleischnahrung bei denjenigen Individuen verhalten wird, die keine Verdauungsleucocytose aufweisen, d. i. bei denen keine Vermehrung der Leucocytenzahl im Blute nachweisbar ist, trotzdem dieselben eine Fleischnahrung aufnahmen, welche bei normalen Individuen eine bedeutende Vermehrung der Leucocyten im Blute veranlasst. Bei keinem der vielen gesunden jungen Leute, die bei uns diesbezüglich untersucht wurden, konnte das Fehlen der Verdauungsleucocytose nachgewiesen werden. Dank der besonderen Freundlichkeit des Herrn Prof. Přibram war es aber doch möglich, dieses Verhalten an drei Individuen, die keine Verdauungsleucocytose auch nach Fleischaufnahme zeigten, zu untersuchen. Diese drei Individuen befanden sich in Behandlung auf der Klinik des Herrn Prof. Přibram, der mir die Harne derselben zur Untersuchung überliess und das Verhalten des Leucocytengehaltes des Blutes bereitwilligst mittheilte. Die Versuchsindividuen hungerten 18 Stunden — von 5 Uhr Abends bis 11 Uhr Vormittag nächsten Tages. Um 11 Uhr erhielten dieselben eine Fleischmahlzeit. Unmittelbar vorher wurde der Leucocytengehalt des Blutes, entsprechend dem Hungerzustande, dann um 1, 3 und 5 Uhr Nachmittags nach Nahrungsaufnahme bestimmt. Der Hungerharn wurde von 9—11 Uhr Vormittags (im dritten Falle auch von 7—9), der Harn nach Nahrungsaufnahme in zweistündigen Portionen von 11—1, von 1—3 und von 3—5 Uhr Nachmittags gesammelt und in demselben die Harnsäure bestimmt. Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

I. K. Josef.

Leucocytenzahl		Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr: 8·000	Hungerzustand...	9—11 Vorm.	130 cm^3	81·2 *mg*

11 Uhr Aufnahme der Fleischnahrung.

Leucocytenzahl		Stunde	Harn	Harnsäure
1 Uhr: 6·700		11—1 M.	90 cm^3	51·5 *mg*
3 „ 7·200		1—3 Nachm.	60	42·2
5 „ 10·500		3—5 „	55	47·9

II. J. Marie.

Leucocytenzahl		Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr: 5·500	Hungerzustand...	9—11 Vorm.	80 cm^3	41·5 *mg*
11 Uhr Aufnahme der Fleischnahrung.				
1 „ 4·000		11—1 M.	35	31·4
3 „ 4·000		1—3 Nachm.	45	40·0
5 „ 5·000		3—5 „	40	25·8

III. S. Adolf.

Leucocytenzahl		Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr: 10·500	Hungerzustand...	7—9 Vorm.	120 cm^3	42·3 *mg*
	„	9—11 „	50	22·5
11 Uhr Aufnahme der Fleischnahrung.				
1 „ 9·100		11—1 M.	70	34·8
3 „ 8·200		1—3 Nachm.	45	25·1
5 „ 9·200		3—5 „	55	32·8

In allen drei untersuchten Fällen ist demnach nach Aufnahme der Fleischnahrung nicht nur keine Vermehrung, sondern eine Verminderung des Leucocytengehaltes des Blutes eingetreten. Parallel mit diesem Verhalten der Leucocyten im Blute erschien keine Vermehrung, sondern eine Verminderung der Harnsäureausscheidung trotz Aufnahme der Fleischnahrung. Es besteht demnach ein gewaltiger Unterschied im Verhalten dieser Individuen im Vergleich mit denjenigen, bei denen nach Fleischaufnahme sich Verdauungsleucocytose einstellt.

In allen diesen drei Fällen handelte es sich um Carcinoma ventriculi. Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, dass bei denselben die Verdauungsleucocytose nicht gänzlich fehlt, sondern nur bedeutend retardirt ist. Vielleicht tritt dieselbe Nachts auf. Fall I zeigt z. B. um 5 Uhr Abends bereits eine entschiedene

Steigerung der Leucocytenzahl, gegenüber den am Nachmittage beobachteten Werthen. Die nach 18stündigem Hungern erhaltenen Leucocytenzahlen sind meistens grösser als die nach Nahrungsaufnahme, was vielleicht so gedeutet werden kann, dass die relativ spät auftretende Leucocytose nach Nahrungsaufnahme erst um diese Zeit gänzlich abklingt. Dieses Verhalten ist übrigens für die hier in Betracht kommenden Verhältnisse ganz irrelevant.

Alle drei mitgetheilten Versuchsreihen über den Einfluss der Nahrungsaufnahme auf die Harnsäureausscheidung ergeben daher mit Bestimmtheit, dass zwischen der Harnsäureausscheidung und dem Leucocytengehalte des Blutes ein Paralellismus besteht. Eine Vermehrung der Leucocytenzahl nach Nahrungsaufnahme ist von einer Vermehrung der Harnsäureausscheidung — eine Verminderung der Leucocytenzahl im Hungerzustande ist von einer Verminderung der Harnsäureausscheidung begleitet.

Diese Thatsache zusammengehalten mit dem Befunde, dass aus den Zerfallsproducten der Leucocyten unter entsprechenden Bedingungen Harnsäure entsteht, und ferner mit der kaum zu bezweifelnden Thatsache, dass die Leucocyten im Organismus zerfallen, berechtigt wohl zum Schlusse, dass im Säugethierorganismus in der Norm die Harnsäure aus den Zerfallsproducten derselben sich bildet.

Hier sei noch schliesslich auf eine Eigenthümlichkeit der Harnsäureausscheidung, respective -Bildung im Organismus aufmerksam gemacht.

Bei den Versuchen mit vegetabilischer Kost wurde schon hervorgehoben, dass einzelne Individuen nach Aufnahme dieser Kost sich ziemlich verschieden verhalten, indem von einzelnen Individuen mehr oder weniger Harnsäure ausgeschieden wird. Dass auch nach Aufnahme der Fleischnahrung nicht alle Individuen ein gleiches Verhalten zeigen, indem einzelne relativ mehr, andere wieder relativ weniger vermehrte Harnsäureausscheidung zeigen, ist sicher. (Dabei wird von den pathologischen Fällen mit Mangel der Leucocytose und Harnsäurevermehrung abgesehen.) Auch die oben mitgetheilten Versuche mit Fleischnahrung sprechen dafür, indem auch bei den untersuchten fünf Individuen keine gleich grosse Harnsäurevermehrung erschien. Man hat es dem-

nach auch in diesem Falle mit individuellen Verschiedenheiten zu thun, die übrigens schon lange bekannt sind, aber wenig beachtet wurden, und die den deutlichsten Ausdruck in der Relation der Harnsäure zum Harnstoff, welcher Quotient bekanntlich sehr bedeutend variiren kann, findet. Auch im Hunger bestehen individuelle Verschiedenheiten in der Harnsäureausscheidung, was auch aus den obigen Versuchen hervorgeht, da die einzelnen Versuchsindividuen im Hunger ziemlich differente Harnsäuremengen zur Ausscheidung brachten. Die Harnsäurebildung in der Norm hängt demnach von individuellen Eigenthümlichkeiten ab, die ihren Grund in dem individuell verschiedenen Leucocytengehalte des Blutes, sowie in dem individuell verschiedenen Vermögen der Leucocytenproduction, die durch Nahrungsaufnahme bei einzelnen Individuen in bedeutend variirendem Masse angeregt werden kann, haben. Die von einem Individuum in der Norm ausgeschiedene Harnsäuremenge repräsentirt daher zum Theile einen individuellen Werth — wird aber von dem Ernährungszustande des Organismus, insbesondere aber von der Qualität und Quantität der aufgenommenen Nahrung in hohem, individuell aber sehr variablem Grade und — wie oben auseinandergesetzt — nur indirect durch Beeinflussung der Leucocytenproduction beeinflusst.

Dass die ausgeschiedene Harnsäuremenge zum Theile einen individuellen Werth darstellt, wurde neulich schon von Mareš[1] hervorgehoben. Auch E. Salkowski[2] spricht sich in demselben Sinne aus.

Es ist klar, dass unter solchen Umständen aus dem Verhältnisse der Harnsäure zum Harnstoff oder zum Gesammtstickstoff auf eine Vermehrung oder Verminderung der Harnsäure nicht geschlossen werden kann, und es muss daher der Meinung von Salkowski (l. c.) nur zugestimmt werden, dass man dieser Relation überhaupt keinen grossen Werth beilegen soll.

IV. Harnsäureausscheidung unter dem Einflusse einiger Gifte.

Schon vor längerer Zeit fand H. Ranke,[3] dass beim gesunden Menschen die Menge der ausgeschiedenen Harnsäure durch Chinin

[1] L. c.
[2] Virch. Arch., 117, S. 570.
[3] L. c.

vermindert wird. Andere Autoren: G. Kerner,[1] Prior[2] und neulich Kumagawa[3] bestätigten diese Angabe.

Nach Chittenden[4] bewirkt Antipyrin bei Gesunden, sowie nach Jakubowitsch[5] bei gesunden und fiebernden Kindern eine Herabsetzung der Harnsäureausscheidung.

Dagegen konnte Umbach[6] unter dem Einflusse von Antipyrin keine Veränderung der Harnsäureausscheidung constatiren, während Kumagawa (l. c.) bei einem im N-Gleichgewichte befindlichen Hunde nach Eingabe grosser Antipyrindosen eine Vermehrung der Harnsäure bis zu 65% fand, wobei aber die Gesammt-N-Ausscheidung unverändert blieb.

Auch Antifebrin bewirkt nach Chittenden (l. c.) eine Herabsetzung der Harnsäure und N-Ausscheidung. Dagegen fand Kumagawa (l. c.) nach grossen Antifebrindosen eine vermehrte N-Ausscheidung beim Hunde, was auch Lepine[7] wenigstens unter gewissen Umständen beobachtete.

Vor Kurzem berichtete Mareš (l. c.), dass beim hungernden Menschen nach subcutaner Injection von 10—20 *mg* salzsauren Pilocarpins eine merkliche Vermehrung der Harnsäureausscheidung auftritt.

Diese (in Betreff des Antipyrins und Antifebrins übrigens nicht übereinstimmenden) Versuchsresultate haben bis nunzu keine ausreichende Erklärung gefunden, und es war daher von grossem Interesse, vor Allem das Verhalten des Leucocytengehaltes des Blutes unter der Einwirkung dieser Gifte zu prüfen.

In dieser Richtung liegen nur die Untersuchungen von Binz[8] vor, der den Leucocytengehalt des Blutes nach Chinineingabe herabgesetzt fand.

Die Versuche wurden an gesunden jungen Leuten (Candidaten der Medicin) ähnlich wie die vorstehenden ausgeführt.

---

[1] Pflüger's Arch., 3, S. 93.
[2] Arch. f. d. ges. Physiol., 34, S. 237.
[3] Virch. Arch., 113, S. 134—202 u. 394.
[4] Zeitschr. f. Biol., 25.
[5] J. Th., 1885, S. 444.
[6] J. Th., 1886, S. 418.
[7] J. Th., 18, S. 212.
[8] Das Chinin etc., Berlin, 1875, S. 12.

Nach 18stündigem Hungern wurde beim betreffenden Versuchsmanne das Blut auf den Leucocytengehalt untersucht (um 11 Uhr Vormittags, entsprechend dem Hungerzustande) und sofort darauf die betreffende Substanz per os eingegeben, worauf nach einiger Zeit das Blut wieder untersucht wurde (entsprechend dem Zustande der Giftwirkung). Im Hungerharne (von der 17. und 18. Hungerstunde 9—11 Uhr Vormittags), sowie in den zweistündigen Harnportionen nach Einnahme der betreffenden Substanz (von 11—1 Uhr Mittags, 1—3 und 3—5 Uhr Nachmittags) wurde die Harnsäure bestimmt.

Ausser den Giften, von denen früher die Rede war, wurde noch das Atropin in Untersuchung gezogen, weil es von Interesse war, die Wirkung des toxicologischen Gegners des Pilocarpins kennen zu lernen.

Wie aus dem im Nachfolgenden Mitgetheilten hervorgeht, wurden nur kleinere und mittlere Dosen von allen den genannten Stoffen angewendet — in den meisten Fällen aber traten die charakteristischen Symptome der Giftwirkung auf.

Die Resultate sind in den nachfolgenden Tabellen zusammen gestellt:

I. Chinin.

1. Versuchsmann P.

Leucocytenzahl	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 5950	9—11 Vorm.	136 cm^3	41·1 *mg*
11 Uhr 0·3 *g* chin. sulf.			
$^3/_4$1 Uhr 5400 = —7·5%	11—1 Mittag	920	37·7
	1—3 Nachm.	280	32·2
	3—5 „	60	36·2

2. Versuchsmann K.

Leucocytengehalt

11 Uhr 5750

11 Uhr 1 *g* chin. sulf.

$^1/_2$2 Uhr 4500 = —22%

3. Versuchsmann V.

Leucocytenzahl	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 6020	9—11	155 cm^3	45·9 *mg*
11 Uhr 1 *g* chin. sulf.			
	11—1	100	39·2
3 Uhr 4850 = —19·4%	1—3	50	37·0
5 „ 4650 = —22·7	3—5	100	34·9

Die Versuche mit Chinin ergeben daher in Übereinstimmung mit den früheren Angaben auch für den hungernden Menschen eine Herabsetzung der Harnsäureausscheidung und der Leucocytenzahl im Blute.

II. Atropin.

1. Versuchsmann Fk.

Leucocytengehalt	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 5400	9—11 Vorm.	155 cm^3	41·5 *mg*
11 Uhr 1 *mg* atrop. sulf.			
	11—1 Mittag	640	28·8
3/4 4 Uhr Nachm.	1—3 Nachm.	185	24·1
4500 = —16·6	3—5 „	69	33·0

2. Versuchsmann St.

Leucocytengehalt	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 5000	9—11 Vorm.	146 cm^3	82·1 *mg*
11 Uhr 1 *mg* atrop. sulf.			
3 1/2 Uhr 4200 = —16%	11—5 Vorm.	260	176·8
	= für je 2 Stunden		58·9

3. Versuchsmann Sa.

Leucocytengehalt	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 7950	9—11	100 cm^3	59·0 *mg*
11 Uhr 1 *mg* atrop. sulf.			
3 1/2 Uhr 6800 = —14·5%	11—5 Nachm.	575	41·5
	= für je 2 Stunden		47·1

Alle drei mit Atropin ausgeführten Versuche ergeben daher ähnlich wie die mit Chinin ausgeführten Versuche eine Herabsetzung der Leucocytenzahl im Blute und eine Verminderung der Harnsäureausscheidung.

III. Pilocarpin.

1. Versuchsmann K. Fa.

Leucocytengehalt

11 Uhr 7000, 11 Uhr 10 *mg* pilocarp. mur. per os.
12 „ 8750 = +25%

2. Versuchsmann J. Fa.

Leucocytengehalt

11 Uhr 10·600, 11 Uhr 15 *mg* pilocarp. mur. per os.
12 „ 14·250 = +34·5%

3. Versuchsmann Fk.

Leucocytengehalt	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 4800	9—11 Vorm.	60 *cm*³	33·0 *mg*
11 Uhr 10 *mg* pilocarp. mur. per os.			
1 Uhr 7050 = +46·8%	½1—½3 Nachm.	125	56·0

4. Versuchsmann Tk.

Leucocytengehalt	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 4700	9—11 Vorm.	95 *cm*³	42·5 *mg*
11 Uhr 10 *mg* pilocarp. mus. per os.			
	11—1 Mittag	310	47·5
3 Uhr 6550 = +39·3%	1—3 Nachm.	90	53·6
	3—5 „	130	42·0

Alle vier Pilocarpinversuche ergeben daher eine entschiedene Vermehrung des Leucocytengehaltes des Blutes und die zwei letzten, in denen auch der Harn geprüft wurde, eine Vermehrung der ausgeschiedenen Harnsäuremenge.

IV. Antipyrin.

1. Versuchsmann V.

Leucocytengehalt	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 4350	9—11	95 cm^3	59·4 *mg*
11 Uhr 2 *g* Antipyrin			
1 Uhr 6350	11—1	385	31·2
3 „ 6000	1—3	120	45·9
	3—5	100	38·9

2. Versuchsmann Fs.

Leucocytengehalt	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 7000	9—11	375 cm^3	71·2 *mg*
11 Uhr 2 *g* Antipyrin.			
2 Uhr 7750	11—1	257	54·2
4 „ 8100	1—3	55	47·9
	3—5	58	44·3

3. Versuchsmann Vk.

Leucocytengehalt	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 7300	9—11	165 cm^3	34·3 *mg*
11 Uhr 2 *g* Antipyrin			
	11—1	410	33·6
3 Uhr 8600	1—3	110	23·3
5 „ 8850	4—5	445	27·6

4. Versuchsmann Sa.

Leucocytengehalt	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 7700	9—11	75 cm^3	46·9 *gm*
11 Uhr 2 *g* Antipyrin			
3 Uhr 9950	11—1	225	29·3
	1—5	225	61·2
	= pro je 2 Stunden		30·6

V. Antifebrin.

1. Versuchsmann C.

Leucocytengehalt
11 Uhr 5500
11 Uhr 0·5 *g* Antifebrin
4 Uhr 7150

2. Versuchsmann O.

Leucocytengehalt	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 4800	9—11	165 *cm*³	55·2 *mg*
11 Uhr 0·5 *g* Antifebrin			
	11—1	30	47·7
2 Uhr 6700	1—3	35	42·1
4 „ 6950	3—5	40	31·8

5. Versuchsmann C.

Leucocytengehalt	Stunde	Harn	Harnsäure
11 Uhr 6200	9—11	115 *cm*³	45·7 *mg*
11 Uhr 0·5 *g* Antifebrin			
2 Uhr 7260	11—1	280	34·5
	1—5	180	70·2
	= pro je 2 Stunden		35·1

Die Versuche mit Antipyrin und Antifebrin ergeben daher insgesammt eine Vermehrung des Leucocytengehaltes des Blutes und eine Verminderung der ausgeschiedenen Harnsäuremenge.

Wenn man zunächst untersucht, wodurch eine Vermehrung der Leucocyten im Blute herbeigeführt sein kann, so sind zwei Möglichkeiten gegeben. Die Leucocyten können im Blute in grösserer Menge aus diesem Grunde auftreten, weil dieselben entweder in grösserer Menge producirt werden und daher in grösserer Menge in den Kreislauf gelangen, oder es kann zwar eine normale Production derselben stattfinden, aber der Zerfall derselben aufgehalten oder doch eingeschränkt sein, so dass dieselben durch längere Zeit als normal im Blute persistiren und sich somit dort anhäufen müssen.

Dagegen kann eine Verminderung der Leucocytenzahl im Blute entweder von einer geringeren Production oder von einem rascheren Zerfalle der Leucocyten abhängen.

Die Vermehrung der Leucocyten nach Eiweissaufnahme beruht auf einer vermehrten Production derselben in den lymphatischen Geweben, wie aus den Untersuchungen von Hofmeister[1] hervorgeht. Für die Annahme eines behinderten Zerfalles der Leucocyten in diesem Falle sind keine Gründe vorhanden.

Dass nach Eingabe von Chinin eine Verminderung der Leucocytenzahl im Blute eintritt, wurde, wie schon oben erwähnt, von Binz constatirt und durch obige Versuche bestätigt.

Die obigen Versuche mit Atropin ergeben, dass dieses letztere eine ähnliche Wirkung, wie das Chinin entfaltet, indem schon nach Eingabe von 1 *mg* Atrop. sulf. eine entschiedene Verminderung der Leucocytenzahl sich einstellt.

Dagegen ergaben die Versuche mit Pilocarpin, sowie Antipyrin und Antifebrin eine entschiedene Vermehrung der Leucocytenzahl im Blute.

Zur Orientirung, wie diese, bis nunzu nicht bekannt gewesenen Veränderungen der Leucocytenzahl im Blute durch die erwähnten Gifte zu Stande kommen, wurden Versuche an Kaninchen angestellt. Der Umstand, dass diese Wirkung der erwähnten Gifte sehr rasch nach Einverleibung derselben in den Körper auftritt — bei Pilocarpin und Atropin anscheinend gleichzeitig mit dem Auftreten der ersten Symptome der Giftwirkung (im ersten Falle vermehrte Speichelsecretion — im zweiten Gefühl des Trockenseins im Schlunde) — also nach wenigen Minuten — scheint entschieden dafür zu sprechen, dass es sich um eine Alteration der lymphatischen Organe, die die Leucocyten produciren, handelt. Es war daher angezeigt, diese Organe, vor Allem die Milz, einer Untersuchung zu unterziehen. Zu diesem Behufe wurden Kaninchen die betreffenden Gifte subcutan injicirt, nach etwa 5 Stunden — wenn die Thiere nicht einstweilen an der Giftwirkung zu Grunde gingen — getödtet und die Milz der-

---

[1] Über Resorption und Assimilation der Nährstoffe, 3. Mitth. Arch. f. exp. Path. u. Pharmacol., Bd. 22, S. 306.

selben herausgenommen, gewogen und mit der Milz des gleichzeitig getödteten Controlthieres verglichen. Das Controlthier war immer von gleichem Schlag, gleichem Alter, möglichst gleichem Ernährungszustande und Gewichte wie das Versuchsthier.

Versuche mit Pilocarpin, bei denen 15—30 *mg* salzsaurer Verbindung pro 1 *kg* Thier injicirt wurden, ergaben constant, dass die Milz des vergifteten Thieres grösser war, als die des Controlthieres. Trotzdem das Pilocarpin auf die Muskulatur reizend einwirkt (bei allen vergifteten Thieren war der Darm gänzlich contrahirt und es war starker Durchfall), war die Pilocarpinmilz nicht kleiner, sondern grösser als die normale.

Beim Chinin wurde dagegen in Übereinstimmung mit einigen älteren Versuchen (Binz, Mosler, Küchenmeister) eine Verkleinerung der Milz constatirt. (Injicirt wurden 50—125 *mg* chin. hydrochl. pro 1 *kg* Thier.) Der Vergleich beider Versuchsresultate ist interessant. Beim Chinin, welches keine ausgesprochene Wirkung auf die Muskeln ausübt, tritt eine Verkleinerung, beim Pilocarpin, welches ganz entschieden eine Wirkung auf die Muskeln ausübt, doch eine Vergrösserung der Milz auf. Dieser Umstand weist darauf hin, dass es sich in beiden Fällen nicht um eine Wirkung auf die glatten Muskelfasern der Milz handelt, was für das Chinin von einigen Forschern angenommen, jedoch von Binz mit Recht geleugnet wurde.

Die Atropinmilz (50 *mg* Atrop. sulf. pro 1 *kg* Thier) zeigte in der Grösse keine Abweichung von der Milz des Controlthieres.

Ebenso verhielt sich auch die Antipyrinmilz (0·7—1 *g* Antipyrin pro 1 *kg* Thier).

Über meine Bitte wurden diese Milzen im Laboratorium des Herrn Collegen Prof. Spina einer histologischen Untersuchung unterzogen. Dieselbe ist noch nicht beendet und werden die Resultate derselben seinerzeit an geeigneter Stelle veröffentlicht werden. So weit sich die Sache aus den bis jetzt erhaltenen Resultaten beurtheilen lässt, kann geschlossen werden, dass Chinin, Atropin und Pilocarpin die Milz anatomisch verändern, während bei der Antipyrinmilz vorläufig keine auffallenden Veränderungen gefunden wurden.

Während aber die Pilocarpinmilz karyokynetische Veränderungen aufweist, sind an der Atropin-, und an

der Chininmilz Veränderungen ganz anderer Art beobachtet worden, die als atrophische bezeichnet werden können. Es ist daher dieses vorläufig erhaltene Resultat im besten Einklange mit der Erwartung a priori, dass durch Pilocarpin eine Proliferation lymphatischer Elemente, durch Chinin und Atropin dagegen eine Hemmung der Production dieser Elemente bewirkt wird. Es ist kaum zu bezweifeln, dass auch die übrigen lymphatischen Gewebe sich ebenso wie die Milz verhalten.

Das Verhalten des Antifebrins wurde vorläufig noch nicht geprüft, jedoch dürfte sich dasselbe in der Wirkungsweise dem Antipyrin anschliessen.

Wenn man nun zunächst die Wirkung des Chinins in Betracht zieht, so veranlasst dasselbe zunächst Verminderung der Leucocytenzahl im Blute — offenbar in Folge verminderter Production. Die Möglichkeit eines rascheren Zerfalls der Leucocyten und in Folge dessen auch die Abnahme der Leucocytenzahl im Blute ist nicht anzunehmen. Im Gegentheil: es ist die Annahme nicht ungerechtfertigt, dass in Folge der Chininwirkung der Zerfall der Leucocyten, wie andere chemische Processe, behindert wird vielleicht aber nur aus diesem Grunde, dass die Leucocyten nicht so leicht wie in der Norm aus den Gefässen in die Gewebe übertreten (Binz). Es würden daher unter dem Einflusse des Chinins nicht nur weniger Leucocyten producirt werden, sondern würden auch diese in geringerer Menge als in der Norm zerfallen. Dass unter solchen Umständen das Chinin die ausgeschiedene Harnsäuremenge herabsetzen muss, ist klar. Directe Versuche stehen damit in vollkommenem Einklang.

Die mit Atropin an gesunden hungernden Menschen ausgeführten drei Versuche, bei denen nur 1 *mg* schwefelsaures Atropin eingegeben wurde, führten zu einem ähnlichen Resultate wie die Versuche mit Chinin. Nach Atropineingabe tritt eine Verminderung der Leucocytenzahl im Blute, sowie eine Verminderung der ausgeschiedenen Harnsäuremenge auf. Wie oben erwähnt. verändert das Atropin die Milz in ähnlicher Weise wie das Chinin und ist daraus die Verminderung der Leucocytenzahl im Blute, sowie die consecutive Verminderung der Harnsäureausscheidung erklärlich.

Das entgegengesetzte Verhalten wie diese Gifte zeigte das Pilocarpin. In Übereinstimmung mit Mareš (l. c.) wurde eine Vermehrung der ausgeschiedenen Harnsäuremenge, sowie die dieselbe bedingende Vermehrung der Leucocyten im Blute in allen vier Versuchen constatirt.

Dagegen ergaben Versuche mit Antipyrin und Antifebrin ein abweichendes Resultat. In allen Fällen wurde nach 2 *g* Antipyrin, respective 0·5 *g* Antifebrin beim gesunden hungernden Menschen in Übereinstimmung mit Chittenden (l. c.) und Jakubowitsch (l. c.) eine Verminderung der Harnsäureausscheidung erzielt. Dagegen erschien nach Einwirkung beider Stoffe nicht eine Verminderung, die erwartet werden könnte, sondern eine Vermehrung der Leucocyten im Blute. Dieser auf den ersten Blick überraschende Befund findet aber eine ziemlich einfache Erklärung im Folgenden: Die Wirkung des Antipyrins und Antifebrins und diejenige des Chinins können zweifellos nicht als identisch angesehen werden. Es geht das schon aus der Untersuchung von Kumagawa (l. c.) hervor, der nach grossen Dosen von Antipyrin eine bedeutend vermehrte Harnsäureausscheidung, nach grossen Dosen von Antifebrin eine vermehrte N-Ausscheidung fand, so dass beide Verbindungen nach grossen Dosen eine entgegengesetzte Wirkung, wie nach kleinen entfalten, was beim Chinin nicht der Fall ist. Der der Chininwirkung eigenthümliche Einfluss auf die Leucocytenproduction, die herabgesetzt wird, geht dem Antipyrin und Antifebrin offenbar ab — die Antipyrinmilz zeigte auch keine atroptischen Veränderungen wie die Chininmilz — so dass die Leucocyten unter der Einwirkung beider Gifte in normaler, nach grossen Dosen möglich auch übernormaler Menge producirt werden. Dagegen ist zu erwarten, dass beide diese Verbindungen vermöge ihrer die Zersetzungen hemmenden Eigenschaften, wobei nur kleinere Dosen in Betracht kommen — eine ähnliche Wirkung wie das Chinin entfalten werden. In dieser Beziehung sei an die Untersuchung von Lepine und Porteret[1] erinnert, aus welcher hervorgeht, dass insbesondere das Antipyrin den Gehalt der Leber an Glycogen beeinflusst, indem der Über-

---

[1] Über den Einfluss, welchen die Antipyretica und besonders das Antipyrin auf den Gehalt der Leber an Glycogen ausüben. J. Th. 18, S. 212.

gang desselben in Zucker verhindert wird. Es ist daher wahrscheinlich, dass unter dem Einflusse dieser Verbindungen auch der Zerfall der Leucocyten, ähnlich wie durch Chinin, behindert wird, und unter solchen Umständen würde sich der höhere Leucocytengehalt des Blutes erklären. Dass dabei aber keine Vermehrung, sondern eine Verminderung der gebildeten Harnsäure auftreten muss, ist einleuchtend.

Aus allen diesen Versuchen mit den genannten Giften ergibt sich daher, so weit sich die Verhältnisse leichter übersehen lassen — wie beim Chinin, Atropin und Pilocarpin — die beste Übereinstimmung mit der Ansicht, dass die Harnsäure aus den Zerfallsproducten der Leucocyten entsteht. Die beim Antipyrin und Antifebrin vorläufig weniger klaren Verhältnisse lassen sich auch mit dieser Ansicht in guten Einklang bringen.

V. Harnsäurebildung in pathologischen Zuständen des Säugethierorganismus.

Nach den im Vorstehenden mitgetheilten Versuchen und Auseinandersetzungen ist eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung in denjenigen pathologischen Zuständen zu erwarten, welche mit einem verstärkten Zerfalle der Organgewebe einhergehen. Es ist klar, dass eine vermehrte Harnsäureausscheidung nicht in einem jeden solchen Falle auftreten muss, weil das frei gewordene Nucleïn oder dessen Zersetzungsproducte nicht nur in Harnsäure, sondern auch in Xanthinbasen, möglicherweise auch in ganz andere Producte zerfallen und weil die schon gebildete Harnsäure noch weiter oxydirt werden und somit nicht zur Ausscheidung gelangen kann.

Es ist ferner klar, dass die verschiedenen Organe auch bei derselben Affection nicht dasselbe Verhalten zeigen können, vielmehr ist zu erwarten, dass beim Zerfalle nucleïnarmer Gewebe z. B. Muskeln) keine auffallende, dagegen beim Zerfalle nucleïnreicher Gewebe eine starke Vermehrung der Harnsäure — wenn die sonstigen Bedingungen gleich bleiben — auftreten wird.

Von den pathologischen Zuständen möge hier zunächst die Leukämie erwähnt werden, die sich an die oben besprochenen normalen Zustände eng anschliesst. Durch zahlreiche Beobachtungen ist sichergestellt, dass diese Erkrankung constant mit

einer Vermehrung der Harnsäureausscheidung einhergeht. In neuester Zeit sind zwei sorgfältige Untersuchungen über diesen Gegenstand erschienen, namentlich von Stadthagen[1] und von Bohland und Schurz,[2] die nach tadellosen Methoden ausgeführt wurden. Die diesbezügliche Literatur ist hier sorgfältig gesammelt und die älteren Angaben werden im Wesentlichen bestätigt und vervollständigt, so dass kein Zweifel darüber bestehen kann, dass bei der Leukämie eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung besteht.

Der Grund der vermehrten Harnsäureausscheidung bei dieser Krankheit liegt klar zu Tage. Es werden bei derselben lymphoide Elemente massenhaft producirt und die beim Zerfalle derselben entstehenden Zersetzungsproducte bilden die Quelle der in grosser Menge zur Ausscheidung gelangenden Harnsäure.

Die der Leukämie sonst sehr ähnliche Erkrankung, die sogenannte Pseudoleukämie, weist keine Vermehrung der Harnsäureausscheidung auf, da bei derselben keine Vermehrung der lymphoiden Elemente besteht.

Weiter sei hier der Phosphorintoxication gedacht. Wie bekannt, gehen bei dieser Intoxication Organgewebe massenhaft zu Grunde. Es muss daher bei derselben eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung auftreten, vorausgesetzt, dass die Giftwirkung nicht zu acut auftritt und es zu einem Zerfalle der Gewebe und zur Ausscheidung der Zerfallsproducte wirklich kommen kann.

Trotz der eifrigsten Bemühungen ist es nicht möglich gewesen, einen Fall von Phosphorvergiftung beim Menschen zur Untersuchung zu erlangen und finden sich auch in der Literatur diesbezüglich gar keine Angaben mit Ausnahme der Untersuchung von Fraenkel und Röhmann,[3] die bei hungernden Hühnern nach Phosphorvergiftung eine bedeutende Vermehrung der Harnsäureausscheidung fanden. Wenn auch die Verhältnisse — namentlich in Betreff der Harnsäurebildung — bei Vögeln und Säuge-

---

[1] Virch. Arch., **109**, S. 390.

[2] Pflüger's Arch., **47**, S. 469.

[3] Phosphorvergiftung bei Hühnern. Zeitschrift f. physiol. Chemie, **4**, S. 439.

thieren nicht gleich sind, so kann doch der erwähnte Befund als Stütze der vorgebrachten Ansicht dienen, weil bei der Phosphorvergiftung beim Vogel ebenso wie beim Säugethiere ein Gewebszerfall stattfindet, so dass es sich in beiden Fällen um denselben Process handelt.

Über das Verhalten der Harnsäureausscheidung in acuten fieberhaften Krankheiten liegen zahlreiche Untersuchungen, namentlich aus älterer Zeit, die allerdings nach der unzuverlässigen, älteren Methode der Harnsäurebestimmung ausgeführt wurden, vor. Aus denselben geht hervor, dass in allen fieberhaften Zuständen eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung vorhanden ist. Die neuesten diesbezüglichen Untersuchungen von Cario[1] und von Baftalowskij,[2] die mit neueren, correcten Methoden ausgeführt wurden, stehen mit den älteren Angaben im Wesentlichen in Übereinstimmung. Alle diese Befunde stimmen mit der hier eingangs geäusserten Ansicht überein, da beim Fieber die Gewebe zerfallen und das zur Harnsäurebildung nothwendige Materiale liefern.

Speciell bei der Pneumonie wurde zuweilen eine sehr bedeutende Vermehrung der Harnsäureausscheidung constatirt. Diese Funde sind sehr begreiflich, wenn erwogen wird, dass bei dieser Erkrankung ein sehr zellenreiches Exsudat, das demnach sehr viel Nucleïn hält, gesetzt wird und dass bei dieser Erkrankung eine sehr bedeutende „entzündliche Leucocytose“ auftritt.

Hier ist ferner die Thatsache zu erwähnen, dass auch bei der Inanition (Cario l. c.) eine vermehrte Harnsäureausscheidung auftritt, da auch beim Hunger, ähnlich wie im Fieber, das Körpergewebe zerfällt.

Dass auch bei Cachexien, die im Gefolge oder als Begleiterscheinungen schwerer Leiden auftreten, eine vermehrte Harnsäurebildung zu erwarten ist, ist klar, da auch diese Processe sich den fieberhaften Processen im gewissen Sinne anschliessen, indem auch bei denselben das Körpergewebe — obzwar sehr langsam — aber doch abschmilzt.

---

[1] Über den Einfluss des Fiebers und der Inanition auf die Ausscheidung der Harnsäure und der übrigen wesentlichen Harnbestandtheile. Preisschrift. Göttingen, 1888.

[2] Die Methoden der Harnsäurebestimmung. J. Th. 18, S. 128.

Freilich ist zu bedenken, dass in Fällen, wo die Cachexie schon grosse Fortschritte machte und die Ernährung gänzlich darniederliegt, eine merkliche Vermehrung der Harnsäurebildung kaum zu erwarten ist, da der Act der normalen Harnsäurebildung nach Nahrungsaufnahme, sowie überhaupt in hohem Grade geschwächt ist. Dieser Umstand ist übrigens auch in allen übrigen ähnlichen Fällen, wie selbstverständlich, sehr wohl zu berücksichtigen, weil derselbe die eventuell fehlende Vermehrung der Harnsäureausscheidung in Fällen, wo dieselbe zu erwarten wäre, erklären kann. In Bezug auf die Harnsäureausscheidung bei Cachexie sei der folgende Fall erwähnt. Auf der medicinischen Klinik des Herrn Prof. Maixner befand sich ein Patient mit Carcinoma hepatis im Anfangsstadium. Derselbe kam auf die Klinik als robuster kräftiger Mann, der aber nach Wochen deutliche Erscheinungen der Cachexie mit Körpergewichtsabnahme zeigte. Der Harn desselben enthielt constant ein starkes Uratsediment, und die wiederholt ausgeführte Harnuntersuchung ergab eine entschiedene Vermehrung der Harnsäureausscheidung. Die in 24 Stunden ausgeschiedene Harnsäuremenge schwankte zu verschiedenen Zeiten zwischen 0·9 bis 1·5 *g*, während die Gesammt-N-Ausscheidung 12 bis 17 *g* pro 24 Stunden betrug. Ob übrigens in diesem Falle auch nicht der locale Process in der Leber wenigstens zum Theile an dieser vermehrten Harnsäurebildung Schuld trug, ist fraglich.

Dass übrigens auch locale Processe, bei denen das Organgewebe, insbesondere nucleïnreicher Organe zerfällt, eine vermehrte Harnsäurebildung, respective Ausscheidung zur Folge haben können, ist nicht zu bezweifeln. So fand z. B. Baftalowskij (l. c.) im Anfangsstadium der Lebercirrhose eine vermehrte Harnsäureausscheidung (1·1 bis 1·2 *g* pro Tag), während im Stadium der Atrophie eine Verminderung (0·5 *g* pro Tag) gefunden wurde. Die Verminderung im Stadium der Atrophie ist vollkommen erklärlich, da der locale Zerfall des Gewebes nicht mehr stattfindet und die Ernährung gänzlich darniederliegt. Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch Fawicki[1]

[1] Über den qualitativen und quantitativen Stickstoffumsatz bei Lebercirrhose. J. Th. **18**, S. 289.

der sechs Fälle von Lebercirrhose untersuchte, bei denen aber ziemlich bedeutende Schwankungen in der Harnsäureausscheidung auftraten (Minimum 0·5, Maximum etwas über 2 *g* pro 24 Stunden). In dieser Beziehung vergl. auch meine eingangs erwähnte Mittheilung.

An diese Befunde kann ferner die Thatsache angereiht werden, dass nach ausgedehnten Verbrennungen oder Verbrühungen der Haut vermehrte Harnsäureausscheidung als Folge des Zerfalls des Hautgewebes auftritt. Ein solcher Fall, den ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Weiss verdanke, wurde beobachtet. Auf der chirurgischen Klinik des Herrn Prof. Weiss befand sich ein 15jähriger Knabe mit Verbrühung zweiten und dritten Grades von etwa ein Drittel der Körperoberfläche (hauptsächlich am Rücken und den Extremitäten). Die wiederholt ausgeführte Harnuntersuchung ergab eine entschiedene Vermehrung der Harnsäureausscheidung. Während am dritten Tage nach der Verbrühung nur 0·725 *g* Harnsäure ausgeschieden wurden, gelangten schon am vierten Tage 0·97 *g*, am fünften Tage 1·22 *g* und am siebenten Tage 1·87 *g* Harnsäure zur Ausscheidung. Die Gesammt-N-Ausscheidung war nicht bedeutend erhöht und betrug z. B. am siebenten Tage 15·57 *g*. Der Patient fieberte mässig: die Temperatur schwankte um 38° C. herum. Die vermehrte Harnsäureausscheidung kann nicht als Folge dieses nicht bedeutenden Fiebers allein angesehen werden.

Hier ist noch ferner die Beobachtung von Neusser[1] zu registriren, dass bei perniciösen Anämien entweder eine normale oder vermehrte Harnsäureausscheidung vorkommt. Das Verhalten der Harnsäureausscheidung bei diesen Erkrankungen findet seine Erklärung in der Thatsache, dass insbesondere bei secundärer perniciöser Anämie die Leucocytenzahl im Blute vermehrt ist. Wenn diese Vermehrung so hochgradig ist, dass aus den Zerfallsproducten der Leucocyten soviel Harnsäure entsteht, dass dadurch auch der Ausfall der normalen Harnsäurebildung, die in Folge darniederliegender Ernährung jedenfalls geschwächt ist, gerade gedeckt oder übercompensirt wird, so kann eine normale oder übernormale Harnsäureausscheidung auftreten. Es schliesst sich demnach diese Erkrankung an die Leukämie an.

[1] Wien. med. Presse, 1890, S. 345.

Die hier besprochenen pathologischen Zustände, bei denen eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung auftritt, sind demnach dadurch ausgezeichnet, dass bei denselben entweder die lymphoiden Elemente, vor Allem Leucocyten, in grösserer Menge als in der Norm producirt werden und in grösserer Menge zerfallen, oder dass Organgewebe im Gesammtorganismus oder in einzelnen Organen einem Zerfalle anheimfallen. In beiden Fällen bilden sich die Harnsäurevorstufen in grösserer Menge als in der Norm.

Soweit sich demnach wenigstens die zuverlässigen Literaturangaben über das Auftreten der Harnsäurevermehrung übersehen lassen, stehen dieselben in bester Übereinstimmung mit der Ansicht, dass die Harnsäure als Zerfallsproduct nucleïnhältiger Körperbestandtheile zu betrachten ist.

Die vermehrte Harnsäureausscheidung muss demgemäss klinisch als ein schwerwiegendes Symptom angesehen werden, dessen Beurtheilung allerdings von der Art des ihn bedingenden Processes abhängt.

Im Anschlusse sei noch bemerkt, dass die Beobachtung von Sawolshskaja,[1] dass der Stuhlgang von bedeutendem Einfluss auf die Harnsäureausscheidung ist, in dieser Weise gedeutet werden kann, dass es sich dabei um mechanische oder auch chemische Reize auf die Darmwand, beziehungsweise auf die lymphatischen Gewebstheile derselben und consecutive Veränderung in der Production der lymphatischen Elemente handelt. Untersuchung des Blutes in geeigneten Fällen könnte diesbezüglich Aufschluss verschaffen.

Ferner muss noch erwähnt werden, dass Marrot, sowie Frey und Heiligenthal[2] nach heissen Luft- und Dampfbädern eine sehr bedeutende und länger als einen Tag andauernde Vermehrung der Harnsäureausscheidung fanden.

In dieser Beziehung kann berichtet werden, dass ein junger gesunder Mann, der bei wiederholter Blutuntersuchung im Hungerzustande (nach 18stündigem Hungern) die Leucocytenzahl im Blute zu 4800—5000 aufwies, nach einem heissen Luft-, Dampf-

[1] Cbl. f. klin. Med., 1883, S. 152.
[2] Ref. Ctrbl. f. med. Wiss., 1882, S. 331.

und Wasserbade, sowie nachherigem kalten Bade, die auch in nüchternem Zustande (nach 16 Stunden Hungern) genommen wurden, $2^1/_2$ Stunden nach diesem Bade, ohne eine Nahrung aufgenommen zu haben, die Leucocytenzahl 8870 und nach 24 Stunden auch im nüchternen Zustande 7200 hatte. Est ist daher bei demselben eine sehr bedeutende Leucocytose als Wirkung des Bades aufgetreten.[1] Es ist vielleicht nicht ungerechtfertigt, diesen Befund zur Erklärung der oben erwähnten Funde von Marrot und Frey und Heiligenthal in Anspruch zu nehmen.

Vor Kurzem berichtete dagegen Makowiecki,[2] dass nach heissen Bädern von ihm keine Harnsäurevermehrung beobachtet wurde. Vorläufig ist es fraglich, ob es sich hier um individuelle Differenzen oder um andere Verhältnisse handelt.

Was die Verminderung der Harnsäureausscheidung in pathologischen Zuständen anbelangt, so kann dieselbe durch mehrere Momente bedingt sein. Es kann sich entweder um eine verminderte Production der Harnsäure handeln, die dadurch bedingt sein kann, dass nucleïnhältige Körperbestandtheile, vor Allem die Leucocyten in geringerer Menge zerfallen, weil dieselben in geringerer Menge gebildet werden. Oder es können die Gewebselemente in normaler oder sogar in grösserer als normaler Menge zum Zerfalle gelangen, jedoch kann dieser Zerfall in einem anderen Sinne als normal verlaufen. Es können statt Harnsäure Xanthinbasen auftreten oder es können auch, was wenigstens in gewissen Fällen denkbar ist, aus dem Nucleïn ganz andere Verbindungen abgespalten werden, aus denen weder Harnsäure, noch Xanthinbasen sich bilden können. Ferner ist die Möglichkeit der Oxydation der schon gebildeten Harnsäure zu berücksichtigen, woraus wieder eine Verminderung der ausgeschiedenen Harnsäure resultiren muss. Schliesslich kommen noch Ausscheidungsanomalien in Betracht, bei denen die Harnsäure im Körper zurückgehalten und abgelagert wird, aus welchem Grunde dann trotz normaler oder sogar übernormaler Bildung eine subnormale Harnsäuremenge zur Ausscheidung gelangt.

---

[1] In einem zweiten derartigen Falle wurden auch ganz ähnliche Verhältnisse constatirt.

[2] J. Th. 18, S. 289.

Über verminderte Harnsäureausscheidung in Krankheiten existiren zwar Angaben, die jedoch meistens auf Grund von Untersuchungen nach der Heinz'schen Harnsäurebestimmungsmethode gemacht wurden, und gerade diese Resultate müssen mit besonderer Vorsicht aufgenommen werden, da der Fehler der erwähnten Methode immer darin beruhen dürfte, dass zu wenig Harnsäure gefunden wurde. Es erscheint daher vorläufig zwecklos, diese Angaben einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Hier sei noch Einiges über die Harnsäureausscheidung bei verschiedenen Formen von Diabetes mellitus bemerkt. Während in gewissen Fällen normale Harnsäureausscheidung beobachtet wurde, fand man dieselbe in anderen Fällen vermindert. In anderen Fällen scheint wieder die Harnsäure- und Zuckerausscheidung in einem gewissen wechselseitigen Verhältnisse zu stehen. Mitunter treten gichtische und diabetische Symptome auf. Bouchardat[1] beobachtete dagegen eine Form von Diabetes mellitus (Glyco-polyurique) mit geringem, zuweilen verschwindendem Zuckergehalte, aber abnorm grossen Harnsäuremengen im Harn.

Es ist vorläufig nicht möglich, sich ein sicheres Urtheil über die Harnsäureausscheidung bei dieser Krankheit — oder richtiger gesagt, bei Krankheiten, die mit Zuckerausscheidung einhergehen — zu bilden — a priori ist zu erwarten, dass bei derselben entweder normale oder übernormale Harnsäuremengen gebildet werden müssen, und zwar dieses letztere dann, wenn im Organismus das Körpergewebe zerfällt oder wenn abnorm grosse Eiweissmengen mit der Nahrung eingeführt werden (extreme Diabeteskost). Allerdings ist insbesondere bei Diabetes mellitus die Möglichkeit des Gewebezerfalles in einem anderen Sinne als in der Norm von vorneher nicht mit Bestimmtheit auszuschliessen, und ist daher auch die Eventualität, dass bei Diabetes mellitus sogar verminderte Harnsäureausscheidung Platz greifen kann, als möglich zuzulassen. Diese Fragen müssen zunächst eingehend untersucht werden.

Die bei der Gicht in Betreff der Harnsäureausscheidung gemachten Beobachtungen differiren auch bedeutend, jedoch

[1] Cbl. f. klin Med., 1883, S. 518.

scheint es, als ob bei dieser Krankheit doch keine vermehrte Harnsäureproduction bestehen würde. Allem Anscheine nach sind aber bei derselben die Hauptmomente: Anomalien der Ausscheidung mit Zurückhaltung der gebildeten Harnsäure im Körper und wahrscheinlich auch locale Processe, die mit Harnsäurebildung einhergehen. Auf diese Frage wird in einer späteren Mittheilung zurückzukommen sein.

VI. Zur Kenntniss der Leucocytosen.

Im Vorstehenden war vielfach vom Leucocytengehalte des Blutes, sowie von Agentien, die eine Vermehrung oder Verminderung der Leucocytenzahl im Blute hervorzurufen vermögen, die Rede. So wird durch Atropin, insbesondere aber durch Chinin eine Herabsetzung — durch Pilocarpin, sowie Antipyrin und Antifebrin dagegen eine entschiedene Vergrösserung des Leucocytengehaltes des Blutes hervorgerufen. Ebenso wie die genannten Gifte werden sich offenbar noch viele andere verhalten, und es wird jedenfalls von grossem Interesse sein, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen, weil aus diesem Verhalten einzelner Stoffe weitere Indicien für die Anwendbarkeit einer gewissen Verbindung für bestimmte Krankheitsfälle, sowie neue Gesichtspunkte zur Beurtheilung der Leucocytosen sich ergeben werden. Dass das Eiweiss nach innerlicher Einnahme bei normalen Menschen in der Regel eine bedeutende Vermehrung der Leucocyten — eine sogenannte Verdauungsleucocytose hervorruft, ist bekannt und durch obige Versuche bestätigt.

Es ist nun sehr interessant, dass auch das Nucleïn (aus Milzpulpa — und wahrscheinlich auch andere Nucleïne) eine sehr intensive, eine relativ bei Weitem intensivere Leucocytose wie das Eiweiss hervorruft, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

a) Versuchsmann B. Nach 18stündigem Hungern Leucocytengehalt des Blutes = 6800. $2^1/_2$ Stunden nach Einnahme von 5 *g* Nucleïn suspendirt in Wasser stieg die Leucocytenzahl auf 12450 = +83%.

b) Versuchsmann J. Nach 18stündigem Hungern Leucocytenzahl im Blute = 4800. 3 Stunden nach Einnahme von

5·5 g Nucleïn betrug die Leucocytenzahl im Blute 7350 = + +53·1%.

c) Versuchsmann F. Nach 18stündigem Hungern Leucocytengehalt des Blutes 4800. 3 Stunden nach Einnahme von 5·5 g Nucleïn stieg derselbe auf 7700 = +60·5%.

Es wird daher durch eine relativ kleine Nucleïnmenge eine sehr bedeutende Leucocytose, wie etwa durch Aufnahme einer grossen Fleischmenge hervorgerufen. Was den Ursprung dieser Leucocytose anbelangt, so ist es nach den vorläufigen Beobachtungen wahrscheinlich, dass dieselbe ähnlich wie die Verdauungsleucocytose und Pilocarpinleucocytose durch Proliferation lymphoider Elemente in den lymphoiden Geweben des Darmes, Mesenterial- und Lymphdrüsen, sowie in der Milz und im Knochenmarke etc. zu Stande kommt. Kaninchen, denen durch längere Zeit (8—20 Tage) Nucleïn in kleinen Gaben (0·25—0·5 g) subcutan injicirt oder mit der Sonde in den Magen eingeführt wurde, hatten im Vergleiche mit den Controlthieren eine sehr bedeutend vergrösserte Milz, welche auffallende karyokynetische Veränderungen zeigte.[1]

Aus dem oben erwähnten Verhalten der genannten Gifte und des Nucleïns resultiren auch Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Entstehung pathologischer Leucocytosen, auf die in Kürze aufmerksam gemacht werden soll.

Wenn man nämlich bedenkt, dass das in den Organismus eingeführte Nucleïn eine Leucocytose hervorruft, so muss erwartet werden, dass auch jeder Zerfall nucleïnhältiger Elemente im Organismus eine Leucocytose veranlassen wird, falls das frei gewordene Nucleïn nicht sofort in loco zerstört wird, sondern in den Kreislauf gelangt. Die sofortige Zerstörung des Nucleïns nach dessen Abspaltung aus den Organelementen ist aber nicht leicht anzunehmen, da diese Substanz zu den resistenteren gehört, wie aus ihrem Verhalten gegen Verdauungsfermente und verdünnte Säuren, sowie bei der Fäulniss hervorgeht.

---

[1] Bei einem Kaninchen, welchem 1 g Nucleïnlösung subcutan injicirt wurde, entwickelten sich in der Nähe der Injectionsstelle, die absolut gar keine Reaction zeigte, drei wallnussgrosse Lymphdrüsentumoren. Die Untersuchung eines solchen exstirpirten Tumors ergab, dass es sich um eine einfache Lymphadenitis handelte. In einem zweiten solchen Falle wurde eine solche Drüsenanschwellung nicht beobachtet.

Es ist ferner sehr wohl denkbar, dass im Organismus unter pathologischen Umständen Toxine entstehen können, die ähnlich wie Pilocarpin wirken und eine Leucocytose veranlassen können.

Zunächst sei hier die sogenannte „entzündliche Leucocytose“, deren Existenz zwar schon früher bekannt war, die jedoch erst in neuerer Zeit von v. Limbeck[1] eingehend untersucht wurde, erwähnt. Nach v. Limbeck begleitet die entzündliche Leucocytose nur diejenigen Processe, bei denen im Gewebe ein Exsudat gesetzt wird und ist dieselbe desto intensiver, je grösser und zellenreicher das Exsudat ist.

Bei der exsudativen Entzündung zerfällt und schwindet schliesslich das Gewebe, und bei diesem Zerfalle muss auch das Nucleïn schliesslich frei werden und kann nach der Resorption seine Wirkung entfalten, die sich in Form einer Leucocytose kundgibt.

Nach dem Obigen ist es selbstverständlich, dass das Auftreten einer Leucocytose nicht bloss durch eine Entzündung bedingt sein, und dass immer, wenn nucleïnhältige Gewebsbestandtheile zerfallen, wodurch Nucleïn frei wird, auch Leucocytose auftreten muss. Als ein Beispiel aus dieser Kategorie der Processe kann die Phosphorvergiftung genannt werden, die mit einer bedeutenden Leucocytose einhergeht. Bei dieser Intoxication zerfallen massenhaft Gewebselemente, und es ist naheliegend anzunehmen, dass das bei diesem Zerfalle frei werdende Nucleïn seine Wirkung in Form einer Leucocytose entfaltet. Auch die bei den Verbrennungen und Verbrühungen der Haut constatirte intensive Leucocytose kann auf diese Weise erklärt werden, indem hier das durch die Zerstörung der Elemente der Haut frei gewordene und resorbirte Nucleïn zur Wirkung gelangen kann.

An die bei der Phosphorvergiftung auftretende Leucocytose kann die bei Cachexien beobachtete Leucocytose angereiht werden, die von Escherich[2] als „hydrämische Leucocytose“ bezeichnet wurde. Die Entstehung dieser Leucocytose könnte auch dadurch erklärt werden, dass bei Cachexien Gewebselemente zerfallen.

---

[1] Zeitschr. für Heilk., X.

[2] Berl. klin. Wochenschr., 1889, Nr. 10.

Die Frage, ob bei diesen Processen ausser dem Nucleïn auch nicht Toxine, etwa von der Wirkungsweise des Pilocarpins, mitwirken, die ihrerseits auch eine Leucocytose veranlassen, ist vorläufig offen.

Das Auftreten derartiger Toxine im Organismus ist aber wenigstens unter Umständen mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen.

Es besteht eine Form von „vorübergehender Leucocytose", bei welcher eine enorme Leucocytenmenge im Blute erscheint, die aber binnen kurzer Zeit verschwindet, die von Gerhardt[1] und Litten[2] beobachtet wurde. Diese seltsame Erscheinung dürfte sich am einfachsten durch die Annahme einer Intoxication, vielleicht Autointoxication parasitären Ursprungs erklären.

Ferner sei hier noch der Leukämie gedacht. Das Wesen dieser merkwürdigen Erkrankung ist gänzlich unbekannt. Wodurch die gewaltigen Veränderungen in den lymphoiden Geweben hervorgerufen werden, die dann consecutiv zu der riesigen Anhäufung der Leucocyten im Blute führen, ist räthselhaft. Es scheint, dass die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche einen Fingerzeig bilden, in welcher Richtung die Untersuchung geführt werden soll. Nach dem Obigen ist es naheliegend anzunehmen, dass die Leukämie durch die Wirkung eines Toxins, welches ähnlich wie Pilocarpin oder Nucleïn auf die lymphoiden Gewebe wirkt, hervorgerufen wird, und dass diese Erkrankung auf einer Autointoxication vielleicht parasitärer Natur beruht. Hat die Leucocytenmenge im Blute einmal einen hohen Grad erreicht, so muss dann noch ausserdem die Wirkung des aus den Leucocyten als Zerfallsproduct massenhaft auftretenden Nucleïns sich dazu summiren. Auf dieser Grundlage könnten wenigstens gewisse Formen von Leukämie beruhen. Aus dem Obigen ergeben sich ferner einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Therapie der Leukämie. Vor Allem erscheint die Anwendung des Chinins, die, wie Mosler berichtet, bisweilen gute Erfolge hatte, vollkommen begründet. Es ist ferner klar, dass auch die

---

[1] Citirt bei Litten.

[2] Berl. Kl. Wochenschr., 1883, 27.

Anwendung des Atropins, den obigen Versuchsresultaten entsprechend, als gerechtfertigt angesehen werden muss.

VII. Über Harnsäurediathese und Xanthinbasendiathese. Schlussbemerkungen.

Die bezüglich der Harnsäurebildung im Organismus geäusserte Ansicht, dass die Harnsäure aus den Zerfallsproducten nucleïnhältiger Körperbestandtheile sich bildet, wurde durch eine Reihe von Thatsachen zu begründen gesucht, und es wurde nachgewiesen, dass sich alle Beobachtungen und Versuche über das Verhalten der Harnsäurebildung im Organismus, soweit sich dieselben übersehen lassen, mit dieser Ansicht in bester Übereinstimmung befinden. Da diese Ansicht noch ausserdem auf der experimentellen Grundlage basirt, dass die Harnsäure unter entsprechenden Bedingungen aus Organen und dem Nucleïn (aus Milzpulpa) extra corpus erhalten werden kann, so kann an der Richtigkeit derselben kaum gezweifelt werden.

Diese Theorie besagt, dass die Harnsäure und die Xanthinbasen aus denselben Muttersubstanzen im Organismus entstehen, da experimentell nachgewiesen wurde, dass aus der Milzpulpa — je nach den Versuchsbedingungen — entweder Harnsäure oder Xanthinbasen erhalten werden können, und dass dieselben bei dieser Bildung in äquivalenten Mengenverhältnissen einander ersetzen können. Dass auch andere Organe sich ebenso wie die Milzpulpa verhalten werden, ist nicht zu bezweifeln.

Es wurde constatirt, dass wenn die gemeinsamen Vorstufen der Harnsäure und der Xanthinbasen zuerst oxydirt und dann erst zersetzt werden, nur Harnsäure — nach einfacher Zersetzung derselben — ohne vorherige Oxydation dagegen nur Xanthinbasen entstehen. Es ist gewiss nicht ungerechtfertigt, an ebensolche Verhältnisse in vivo zu denken und sich vorzustellen, dass die Harnsäure allein dann entsteht, wenn die genannten Vorstufen zuerst oxydirt werden und dann erst zerfallen. In denjenigen Fällen dagegen, wo diese Vorstufen, beziehungsweise die Muttersubstanzen derselben: nucleïnhältige Gewebselemente (z. B. Eiter) in loco bei Luftabschluss zerfallen, so dass eine Oxydation nicht möglich ist, kann keine vermehrte Harnsäurebildung und Ausscheidung, dagegen aber eine vermehrte Bildung

und Ausscheidung der Xanthinbasen, die analog der vermehrten Harnsäureausscheidung eine „Xanthinbasendiathese" genannt werden kann, auftreten muss.

Es dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen, dass es kaum eine reine Harnsäurediathese, ebenso wie eine reine Xanthinbasendiathese gibt, und dass je nach den Bedingungen, unter welchen die Organelemente zerfallen, d. i. ob dabei eine Oxydation mehr oder weniger leicht stattfinden kann, der eine oder der andere Process prävaliren wird, dass aber für gewöhnlich beide Processe combinirt sein werden, da eine quantitative Scheidung beider Processe im Organismus wohl nur in seltenen Fällen erwartet werden könnte. Dieser Umstand dürfte das Vorkommen der Xanthinbasen im Harne, sowie im Blute neben der Harnsäure und die Zunahme derselben bei Leukämie, die von Scherer, Salomon und Kossel nachgewiesen wurde, erklären. Die Möglichkeit des Vorkommens einer Xanthinbasendiathese bietet nicht nur ein theoretisches Interesse, sondern ist auch für den Kliniker von Wichtigkeit, da die Xanthinbasen bekanntlich zum Theile heftige Gifte sind, die eine Intoxication bewirken können, welche auch klinisch zum Ausdruck kommen kann. Diese Bemerkungen mögen genügen, um darzuthun, dass ein eingehendes Studium dieser heute noch wenig berührten Frage sehr nothwendig wäre. Aus den bisherigen spärlichen Untersuchungen geht nur hervor, dass sich die Xanthinbasen im Harne und bei verschiedenen Krankheitsprocessen auch im Aderlassblute finden, auf welchen letzteren Umstand insbesondere v. Jaksch[1] in seiner neulich erschienenen Arbeit aufmerksam macht.

Hier muss noch Einiges über die sogenannte Harnsäurediathese bemerkt werden. Mit diesem Terminus bezeichnen viele Autoren jedwede Vermehrung der Harnsäureausscheidung, die bei verschiedenen Krankheiten und aus verschiedenen Gründen entstehen kann, ohne dass damit irgend etwas Anderes gesagt sein soll, als dass die Harnsäureausscheidung vermehrt ist. Es

[1] Über die klinische Bedeutung von Harnsäure und Xanthinbasen im Blute, den Exsudaten und Transsudaten. Sep.-Abdr. Berlin 1891.

gibt aber Krankheitsfälle, in denen die Kranken an Gewicht verlieren, rasch abmagern und über lästige subjective Symptome klagen, bei denen aber die physikalische Untersuchung keine positiven Anhaltspunkte ergibt, die diesen Zustand erklären würden. Das hauptsächlichste Symptom, welches bei dieser Erkrankung beobachtet wird, ist eine starke Vermehrung der Harnsäureausscheidung. Dies sind die Fälle der „Harnsäurediathese“ im engeren Sinne, die ihrem Wesen nach gänzlich räthselhaft ist. Aus den obigen Auseinandersetzungen ergeben sich Gesichtspunkte zur Beurtheilung auch dieser problematischen Erkrankung. Es kann wohl kaum bezweifelt werden, dass es sich in diesen Fällen entweder um eine Cachexie handelt, die als Ausdruck eines latent verlaufenden Leidens oder als Ausdruck einer Intoxication, möglich auch einer Autointoxication auftritt, oder es könnten auch Fälle von pathologischer Leucocytose vorliegen in Folge von Autointoxication mit pilocarpinähnlich wirkenden Giften oder ähnlich wirkenden Stoffen (vergl. den nächsten Absatz).

Schon früher wurde mehrmals betont, dass die zur Ausscheidung gelangende Harnsäuremenge nicht als Ausdruck der Harnsäurebildung angesehen werden kann, indem die schon gebildete Harnsäure weiter oxydirt und somit nicht ausgeschieden werden kann. Unter die Bedingungen, welche die Oxydation schon gebildeter Harnsäure, die doch zu ziemlich leicht oxydablen Stoffen gehört (Nencki und Sieber),[1] begünstigen, gehört die vermehrte Alkalität des Blutes und der Organmenstrua, was a priori zu erwarten ist. Zahlreiche ältere, allerdings nach der alten Heinz'schen Harnsäurebestimmungsmethode ausgeführte Beobachtungen über die Wirkung kohlensaurer, sowie pflanzensaurer Alkalien, als auch alkalischer Mineralwässer ergaben, dass unter ihrer Einwirkung beim Menschen eine Herabsetzung der Harnsäureausscheidung eintritt. Über einen diesbezüglich in neuester Zeit von E. Spilker ausgeführten Versuch berichtet E. Salkowski,[2] bei welchem in Übereinstimmung mit den älteren Angaben, gefunden wurde, dass das essigsaure Natron eine Herabsetzung der Ausscheidung der Harnsäure bewirkt. Ein

[1] Pflüger's Arch., 31, S. 319.
[2] Virch. Arch., 117, S. 574.

ähnlicher an einem Hunde ausgeführter Versuch ergab aber das entgegengesetzte Resultat: Vermehrung der Harnsäure. Dasselbe erklärt Salkowski aus der bereits von Auerbach[1] constatirten Abnahme der Oxydationsvorgänge, die beim Hunde nach Einfuhr von Alkalien sich einstellt. Wenn auch zugegeben werden kann, dass diese Erklärung berechtigt ist, so muss doch hervorgehoben werden, dass die von Spilker beobachtete Vermehrung der Harnsäureausscheidung (im Mittel um 65·2% — im Maximum fast auf das Doppelte) durch die Verminderung der Oxydationsvorgänge allein etwas schwierig zu erklären ist, da eine so grosse Vermehrung der Harnsäureausscheidung nur aus diesem Grunde kaum erwartet werden kann. Eine Untersuchung von G. Lomikowsky[2] lässt aber die Sache in einem anderen Lichte erscheinen. Aus der erwähnten Arbeit geht nämlich hervor, dass bei Hunden nach grossen Dosen von doppeltkohlensaurem Natron sich die Wirkung „in der Veränderung im Darmcanal, in der Vergrösserung der Peyer'schen und solitären Drüsen, welche von einer Hyperplasie ihrer Formelemente abhängig, ferner in Hyperplasie derselben lymphoiden Elemente des Zwischengewebes und in der Vergrösserung der Milz — derselben Hyperplasie der lymphoiden Elemente“ besteht. Dieser Fund erklärt die Vermehrung der Harnsäureausscheidung nach Einfuhr von Soda oder essigsaurem Natron beim Hunde in anderer Weise — es handelt sich um Hyperplasie lymphoider Elemente — also um Verhältnisse, die durch oben besprochene Agentien, die eine Harnsäurevermehrung veranlassen, geschaffen werden. Es befindet sich demnach auch der von Spilker ausgeführte Versuch mit Harnsäurevermehrung nach Alkalieinfuhr beim Hunde in bester Übereinstimmung mit der erwähnten Theorie der Harnsäurebildung. Es ist ferner klar, dass eine Verminderung der Alkalescenz des Blutes, die von Jaksch,[3] Peiper[4] und Kraus[5] bei verschiedenen

---

[1] Virch. Arch., 77, S. 226.

[2] Über den Einfluss des doppeltkohlensauren Natrons auf den Organismus der Hunde. Berl. klin. Wochenschr., 1873. S. 475.

[3] Zeitschr. f. kl. Med., 13, S. 350.

[4] Virch. Arch., 116.

[5] Zeitschr. f. Heilkunde, 10, S. 106.

Krankheiten nachgewiesen wurde, die der Alkalizufuhr entgegengesetzte Wirkung entfalten muss und somit eine Mehrausscheidung der Harnsäure durch den Harn in Folge behinderter Oxydation schon gebildeter Harnsäure bewirken wird — insoferne es dabei nicht zur Ablagerung der Harnsäure im Körper, in Folge der verminderten Alkalimenge kommt. Gerade aber alle diejenigen Processe, bei denen eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung nachgewiesen ist, sind dadurch ausgezeichnet, dass bei denselben eine Verminderung der Blutalkalescenz in Folge der beim Gewebszerfalle aus Nucleïn frei werdenden Phosphorsäure oder Glycerinphosphorsäure sich einstellt. Dieses Moment muss bei der Beurtheilung der Grösse der Harnsäurebildung bei den genannten Processen berücksichtigt werden. Es summiren sich hier zwei Componenten: es ist mehr Materiale zur Harnsäurebildung vorhanden und es wird weniger gebildete Harnsäure als in der Norm oxydirt — und in Folge dessen vermehrte Harnsäureausscheidung. Die therapeutischen Erfolge, die mit Alkalizufuhr bei Harnsäurediathese erzielt werden, finden daher ihre Erklärung darin, dass die zweite Componente geschwächt wird, und dass gewisse Symptome, die insbesondere durch die Schwerlöslichkeit der Harnsäure bedingt sind, die aber allerdings ausserordentlich schwerwiegend sein können, bekämpft werden. Die Harnsäurediathese als solche kann durch Alkalizufuhr, den oben auseinandergesetzten Vorstellungen entsprechend, kaum zur Heilung gebracht werden.

Wenn auch die Giltigkeit der eben besprochenen Verhältnisse über die Bedeutung der Alkalien für die Harnsäurebildung und Ausscheidung für den Menschen eintrifft, ist es einigermassen gewagt, diese Verhältnisse auch auf andere Thiergattungen übertragen zu wollen — wie schon der früher erwähnte Fall über das Verhalten des Hundes nach Alkalizufuhr beweist. Es scheint aber doch nicht ganz ungerechtfertigt, diese Verhältnisse zur Erklärung des Verhaltens der Pflanzenfresser in Bezug auf die Harnsäureausscheidung, welches vorläufig noch gänzlich problematisch ist, heranzuziehen. Nach den Untersuchungen von Meissl und Strohmer,[1] Salomon[2] und Mittelbach[3] ist die Harnsäure im

[1] Monatshefte f. Ch., **4**, 10.
[2] Virch. Arch., **95**, 527.
[3] Zeitschr. f. phys. Ch., **12**, 465.

Schweineharne, nach Brand[1] im Kameelharne, nach Sussdorf,[2] sowie Feser und Friedberger,[3] Leconte,[4] Salkowski[5] und Mittelbach[6] im Pferdeharne, nach Brücke,[7] Meissner und Shepard,[8] sowie Mittelbach[9] im Rinderharne, nach Meissner und Shepard[10] im Ziegen-, sowie Kaninchenharne, nach Mittelbach[11] im Schöpsenharne enthalten. Ich kann noch hinzufügen, dass sich die Harnsäure auch im Elephantenharne vorfindet. Die Herbivoren scheinen demnach in dieser Beziehung vom Menschen nur darin zu differiren, dass der Harn derselben relativ weniger Harnsäure enthält. Ferner muss noch erwähnt werden, dass nach Wöhler[12] saugende Kälber (während der Ernährung mit Milch) reichlich Harnsäure, aber keine Hippursäure ausscheiden. Sobald dieselben aber sich ausschliesslich mit vegetabilischer Nahrung zu ernähren anfangen, enthält der Harn Hippursäure, aber keine Harnsäure. (Die Angabe über das Fehlen der Hippursäure, respective der Harnsäure erklärt sich daraus, dass die von Wöhler angewandte Methode unzulänglich war — diese Verbindungen waren offenbar im Harne enthalten, jedoch nur in geringen Mengen, die nach den alten Methoden nicht nachweisbar waren.) Bei der „gemischten" Milchnahrung verhalten sich die Kälber daher wie Menschen — bei Ernährung mit ausschliesslich vegetabilischer Kost dagegen zeigen sie das Verhalten der Pflanzenfresser. Dieser Umstand scheint daher entschieden dafür zu sprechen, dass der Stoffwechsel der Herbivoren, speciell die Harnsäurebildung von derjenigen beim Menschen nicht sehr wesentlich verschieden sein kann, und dass der Grund der relativ unbedeutenden Harnsäureausscheidung bei Herbivoren

---

1 Bei Meissner, Zeitschr. f. rat. Med., **31**, 344.
2 Ber. über das Veterinärwesen in Sachsen f. **1859**, 108.
3 Zeitschr. f. pr. Veterinärwiss., **2**, 8.
4 Bei Bernard, Leç. s. l. liquides de l'organisme, **2**, 59.
5 Zeitsch. f. phys. Ch., **9**, 241.
6 L. c.
7 Müller's Arch., **1842**, 91.
8 Unters. über das Entstehen der Hippurs. im Org., 1866.
9 L. c.
10 L. c.
11 L. c.
12 Nachr. d. k. Gesell. d. Wiss. zu Göttingen, 1849, 5, S. 61.

hauptsächlich in der Qualität der Nahrung liegen dürfte. Der Pflanzenfresser führt mit der Nahrung ausser der grossen Kohlenhydratmenge auch grosse Mengen von Alkalien ein — bildet daher bei relativ geringer Zufuhr von Eiweiss relativ wenig Harnsäure und ist bei stärkerer Blutalkalescenz in der Lage, relativ mehr gebildete Harnsäure zu oxydiren. Das Vicariren der Hippursäure statt der Harnsäure bei Kälbern, die von der Milchnahrung zur vegetabilischen Nahrung übergehen, sowie bei Herbivoren überhaupt beruht vielleicht darauf, dass die eine Componente der Hippursäure: das Glycocoll als Spaltungsproduct der in grösserer Menge zerfallenden Harnsäure auftritt und von der mit der Nahrung reichlich zugeführten Benzoesäure sofort in Beschlag genommen wird.

Es wurde früher gezeigt, dass eine Vermehrung der Leucocytenzahl im Blute ausser durch Aufnahme der Eiweissnahrung auch durch Pilocarpin und Nucleïn hervorgerufen wird. Im Gefolge dieser Leucocytosen erscheint, ähnlich wie im Gefolge der Verdauungsleucocytose, eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung. Dieses Resultat entspricht im Wesentlichen der Erwartung und bietet im Grossen und Ganzen nichts Auffallendes.

Betrachtet man aber die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Zahlen näher und vergleicht namentlich die Grösse der Vermehrung der Leucocytenzahl im Blute mit der Grösse der dieselbe begleitenden Vermehrung der Harnsäureausscheidung, so kann man sich gar nicht verhehlen, dass hier zuweilen ein gewisses Missverhältniss besteht. Nach Pilocarpin und Nucleïn tritt eine relativ sehr intensive Leucocytose, wie nach Aufnahme grosser Fleischmengen auf — die dieselbe begleitende Harnsäureausscheidung ist aber nicht sehr bedeutend und beträgt höchstens das Doppelte des Hungerwerthes, während nach Fleischaufnahme dieselbe viel anhaltender und bei Weitem intensiver ist und bis auf das Dreieinhalbfache des Hungerwerthes steigen kann. Zu erwarten wäre aber vielleicht doch, dass in allen Fällen, wo die Vermehrung der Leucocytenzahl aus irgend welchem Grunde eine bestimmte Höhe erreicht, immer auch eine gleich grosse Vermehrung der Harnsäureausscheidung auftreten

wird. Dabei ist aber Folgendes zu berücksichtigen: Die Grösse der Harnsäurebildung kann nur von der Menge der zerfallenden Leucocyten abhängig sein. Es ist natürlich, dass, wenn mehr Leucocyten vorhanden sind, auch mehr zerfallen können, jedoch muss nicht in einem jeden Falle dieselbe Menge derselben zerfallen.

Weiter ist zu bedenken, dass unter dem Terminus „Leucocyt" keineswegs einheitliche Elemente verstanden werden, und dass es Leucocyten gibt, die gross sind, viel Kernsubstanz haben, viel Nucleïn halten, und Leucocyten, die klein sind, kleine Kerne haben und wenig Nucleïn führen. Dass demnach die verschiedenen Leucocyten beim Zerfalle dieselbe Menge von Zerfallsproducten und speciell von Harnsäurevorstufen liefern könnten, ist absolut undenkbar. Wenn demnach in einem bestimmten Falle die Leucocytenzahl eine bestimmte Höhe erreicht, und wenn auch diese Leucocyten sämmtlich zerfallen, so muss doch die Menge der Zerfallsproducte derselben in einem Falle nicht ebenso gross sein wie in einem anderen Falle, bei dem die Leucocytenzahl ebenso gross war und in dem auch sämmtliche Leucocyten dem Zerfalle anheimfielen. Es ist daher klar, dass nicht in allen Fällen numerisch gleich grosser Leucocytosen auch gleich grosse Harnsäuremengen als Ausdruck derselben auftreten können. Um diese Verhältnisse genau zu verfolgen, müssen die Leucocyten des Blutes nicht nur einfach gezählt, sondern auch auf ihre Eigenschaften, insbesondere auf ihren Nucleïnreichthum untersucht werden, in welcher Richtung aber vorläufig jedwede Erfahrungen und Methoden fehlen. A priori ist es wahrscheinlich, dass beim hungernden Menschen durch Nucleïn und Pilocarpinwirkung auftretende Leucocyten substanzärmer sein werden als die Leucocyten, die nach Aufnahme der Fleischnahrung auftreten, da beim Hunger jedenfalls weniger Materiale zur Leucocytenbildung vorliegt als nach Fleischaufnahme.

Diese Momente müssen bei Beurtheilung der Ausscheidungsgrösse der Harnsäure nach Pilocarpin- und Nucleïneingabe berücksichtigt werden — möglicherweise kommen noch andere in Betracht. Aber nicht nur in diesen zwei Fällen, sondern überhaupt bei Beurtheilung der Ausscheidungsgrösse der Harnsäure

und der Leucocytenzahl müssen diese Verhältnisse in Betracht gezogen werden. Es wäre z. B. ungerechtfertigt, einen Widerspruch darin zu erblicken, dass zwei Menschen, die im Hungerzustande gleich grosse Harnsäuremengen ausscheiden, keinen gleichen Leucocytengehalt des Blutes aufweisen u. dergl.

Im Anschlusse an diese Angelegenheit muss noch Einiges über das Verhältniss des Nucleïns zur Leucocyten- und Harnsäurebildung bemerkt werden. Das in den Körper eingeführte Nucleïn veranlasst eine Vermehrung der Leucocyten, aber auch gleichzeitig eine Vermehrung der Harnsäure. Es ist fraglich, ob diese Harnsäure sich direct aus dem Nucleïn oder aus den Leucocyten bildet. Möglicherweise findet keine directe Harnsäurebildung aus den Zerfallsproducten des Nucleïns statt, sondern nur aus den Leucocyten, und das Nucleïn spielt die Rolle eines Giftes wie das Pilocarpin, welches eine Leucocytose hervorruft. Dabei ist es möglich, dass das Nucleïn auch Material zur Leucocytenbildung liefert. Es ist aber auch möglich, dass aus dem Nucleïn direct und aus den durch Nucleïnwirkung entstehenden Leucocyten gleichzeitig Harnsäure entsteht. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich zu entscheiden, dass das eingegebene Nucleïn direct in Harnsäure übergeht, wesshalb auch die oben angeführten Versuche dementsprechend aufgefasst werden müssen.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. V. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

10

XI. SITZUNG VOM 8. MAI 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1890) des Bandes 99, Abtheilung I, der Sitzungsberichte vor. Mit diesem Hefte schliesst der Druck des ganzen 99. Bandes aller drei Abtheilungen.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der oberösterreichischen Statthalterei vorgelegten graphischen Darstellungen über die Eisbewegung auf der Donau während des Winters 1890—91 in den Pegelstationen Aschach, Linz und Grein.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine Abhandlung von Prof. Dr. Ph. Knoll an der k. k. deutschen Universität in Prag: „Über helle und trübe, weisse und rothe quergestreifte Musculatur".

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Zur Theorie der Näherungsbrüche".

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet drei im I. Chem. Universitätslaboratorium in Wien von Dr. J. Herzig ausgeführte Arbeiten, und zwar:

1. „Zur Kenntniss des Euxanthons".
2. „Studien über Quercetin und seine Derivate. VI. Abhandlung: Die Moleculargrösse des Quercetin".
3. „Studien über Quercetin und seine Derivate. VII. Abhandlung: Fisetin".

Herr Prof. Dr. Veit Graber in Czernowitz übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Beiträge zur vergleichenden Embryologie der Insecten".

Herr Dr. J. Puluj, Professor an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag, übersendet eine Abhandlung: „Über die Wirkungen gleichgerichteter sinusartiger elektromotorischer Kräfte in einem Leiter mit Selbstinduction".

Der Secretär legt ein von Prof. H. Hartl an der k. k. Staatsgewerbeschule in Reichenberg eingesendetes versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, welches die Aufschrift führt: „Beiträge zur Construction continuirlich zeigender Fernthermometer".

Der Secretär legt zwei von Seiner Excellenz dem Herrn Marine-Obercommandanten Freih. v. Sterneck mitgetheilte eingehende Berichte des Commandanten S. M. Schiffes „Kerka", k. und k. Linienschiffs-Lieutenants Constantin v. Görtz, vor, welche die neue Vermessung der Nordküste des Golfes von Patras und die dortigen Veränderungen des Meeresbodens betreffen.

XII. SITZUNG VOM 14. MAI 1891.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 10. Mai l. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn Professor Dr. Karl Wilhelm v. Naegeli an der königl. Universität in München.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Se. Excellenz der k. und k. Herr Feldmarschall-lieutenant und Obersthofmeister Seiner k. und k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzog Rainer setzt die kaiserliche Akademie in Kenntniss, dass Seine k. und k. Hoheit als Curator der Akademie die diesjährige feierliche Sitzung am 30. Mai mit einer Ansprache zu eröffnen geruhen werde.

Herr Prof. Friedrich Reinitzer an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag dankt für die ihm bewilligte Subvention zur Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Cholesterin.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Rollett in Graz übersendet eine Arbeit des Herrn Dr. Oscar Zoth, Assistenten am physiologischen Institute der Grazer Universität: „Über das durchsichtig erstarrte Blutserum- und Hühnereiweiss und über das Eiweiss der Nesthocker".

Ferner übersendet Herr Prof. Rollett eine Arbeit aus demselben Institute von Dr. Herm. Franz Müller, betitelt: „Beitrag zur Lehre vom Verhalten der Kern- zur Zellsubstanz bei der Mitose".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Entwickelungsgeschichte der Trichome im Corollenschlunde von *Pinguicula vulgaris* L.“.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz an der k. k. Universität in Krakau übersendet eine Abhandlung: „Über den apoplectischen Anfall“.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien übersendet eine Arbeit des Herrn Alfred Klauber: „Über die Eigenschaften des α-Metaxylylhydrazins und seine Einwirkung auf Acetessigester“.

Der Secretär legt zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Herrn Alfred J. Ritter v. Dutczynski in Wien. Dasselbe führt die Aufschrift: „Die Anwendung comprimirter Luft in der Therapie und deren Tragweite“.
2. Von Herrn Prof. Wilhelm Roux in Innsbruck einen Nachtrag zu seinem in der Sitzung am 16. April l. J. vorgelegten versiegelten Schreiben.

Das w. M. Hofrath Prof. C. Claus berichtet über die Resultate seiner Untersuchungen „Über den feineren Bau des Medianauges der Crustaceen“.

Das w. M. Hofrath Director J. Hann legt eine Abhandlung des Herrn Fritz Kerner v. Marilaun vor, betitelt: „Die Änderung der Bodentemperatur mit der Exposition“.

Das w. M. Prof. C. Toldt legt den I. Theil einer Arbeit: „Über die Anhangsgebilde des menschlichen Hodens und Nebenhodens“ vor.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung des c. M. Herrn Prof. F. Exner, betitelt: „Elektrochemische Untersuchungen, I. Mittheilung“.

Herr Prof. Lang übergibt ferner eine von Herrn A. Lampa unter der Leitung des Prof. F. Exner im physikalischen Cabinete der Wiener Universität ausgeführte Untersuchung: „Uber die Absorption des Lichtes in trüben Medien“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Alfred Kraus: „Über Methylirung des Orcins".

Herr Prof. Lieben überreicht ferner eine von Prof. St. v. Kostanecki aus Bern eingesandte Abhandlung: „Über das Gentisin".

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung: „Über Involutionen höheren Grades auf nichtrationalen Trägern".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Herrick C. L., The Journal of Comparative Neurology. A quarterly periodical devoted to the Comparative Study of the Nervous System. Cincinnati (Ohio), Vol. I, 1. (Plates I—VIII.) March 1891.

Über das durchsichtig erstarrte Blutserum und Hühnereiweiss und über das Eiweiss der Nesthocker

von

Dr. **Oskar Zoth,**

Assistenten am physiologischen Institute der k. k. Universität in Graz.

I. Das durchsichtig erstarrte Blutserum von Koch.

Seit Robert Koch bei seinen Untersuchungen über die Ätiologie der Tuberculose zuerst das durchsichtig erstarrte Blutserum dargestellt und verwendet hat, sind Jahre vergangen, während welcher dieser Nährboden, wie die Wissenschaft, für deren Zwecke er erfunden wurde, immer weitere Verbreitung und Anwendung fanden; aber die sonderbare, bis dahin allen Beobachtern entgangene Eigenschaft des Blutserums, bei bestimmter Temperatur durchsichtig zu erstarren, hat keine Erklärung gefunden, ja es wurde nicht einmal ein ernstlich zu nehmender Erklärungsversuch gemacht.

Die Aufgabe, welche ich mir in der vorliegenden Arbeit gestellt habe, betrifft erstens die nähere Untersuchung der Bedingungen, welche für das durchsichtige Erstarren des Blutserums nothwendig sind, welche es befördern oder begünstigen und welche es hindern oder verzögern; zweitens die Ermittelung der physikalischen Eigenschaften und der Reactionen der durchsichtigen Gallerte.

Von den Bedingungen, von welchen die Darstellung des durchsichtig erstarrten Blutserums abhängig ist, wurde bisher nahezu ausschliesslich eine einzige, allerdings eine Hauptbedingung berücksichtigt, nämlich die Temperatur; freilich, wie man einer vergleichenden Betrachtung verschiedener, besonders

aus Fabriken oder auch aus Laboratorien stammender, als „durchsichtig“ erstarrt bezeichneter Serumgallerten entnehmen kann, mit sehr verschiedener Aufmerksamkeit. Gemeinhin wird mit Rücksicht auf die von Koch[1] zuerst angegebene, für das durchsichtige Erstarren günstigste Mitteltemperatur von 65° Erhitzung auf 62 bis 68° anempfohlen. Als Erstarrungszeit gab Koch für diese Temperatur eine halbe bis eine Stunde an, indem er gleichzeitig darauf aufmerksam machte, dass sich das Serum von verschiedenen Thieren nicht gleich verhält. Am schnellsten von den seinerseits in Verwendung gezogenen Serumarten erstarrt das Hammelserum, am langsamsten das Kälberserum. Endlich ist noch bekannt, dass eine desto grössere Consistenz, aber auch Undurchsichtigkeit der Gallerte bei verkürzter Erstarrungszeit erreicht wird, je näher die Erstarrungstemperatur der oberen angegebenen Grenze liegt, dass dagegen das Erstarren umso langsamer erfolgt und umso schwerer eine festere Consistenz der Gallerte, wohl aber eine gute Durchsichtigkeit derselben erreicht wird, je näher die Erstarrungstemperatur der unteren angegebenen Grenze liegt.

Und das ist nun so ziemlich Alles, was bis jetzt über die Entstehungsbedingungen des durchsichtig erstarrten Blutserums bekannt geworden ist. Aber es lässt sich daraus der Einfluss der Temperatur auf die Bildung der Gallerte ersehen und etwa so kurz zusammenfassen:

1. Das reine Blutserum erstarrt durchsichtig bei Temperaturen von circa 65°.

Den Einfluss der Concentration auf das durchsichtige Erstarren des Blutserums habe ich in Betracht gezogen. Man konnte nämlich vermuthen, dass das Blutserum vielleicht eine Flüssigkeit sei, die gerade von einer Concentration wäre, dass sie ohne weiteres nicht, wohl aber nach Abdunsten von nur wenig Wasser zur Erstarrung bei einer gewissen Temperatur gebracht werden könnte. Daran war zu denken, weil beim längeren Verweilen im Erstarrungskasten und bei dem der Erstarrung gewöhnlich vorausgeschickten discontinuirlichen Sterilisiren an 5 bis 8

[1] Mittheilungen aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte. Berlin, 1884, 2. Bd., S. 48.

aufeinander folgenden Tagen bei Temperaturen von 58 bis 52° durch Zeiten von einer halben bis zu 2 Stunden immerhin Wasserverdunstung und damit Concentration des Serums stattfinden kann.

Zunächst lässt sich nun aber zeigen, dass eine solche beim gewöhnlichen Darstellungsprocesse der durchsichtigen Serumgallerte etwa statthabende Concentration ohne merkbaren Einfluss auf die Gestehung bleibt. Ich bediente mich zu diesen und den folgenden Versuchen meistentheils des leicht in grösseren Mengen erhältlichen Rinderblutserums, welches aus dem Blutkuchen auf dem von Rollett[1] angegebenen Sammeltrichter gewonnen worden war. Dieses Serum war ganz klar und regelmässig auch noch in Schichten von mehreren Centimetern Dicke schön gelb, erst dickere Schichten nahmen eine röthliche Färbung an. Gelegentlich wurden auch Versuche mit Blutserum vom Pferde, Hammel, Hund und Kaninchen angestellt.

Zwei Reihen von Eprouvetten wurden mit je 8 cm^3 Serum auf die Eprouvette beschickt; die einen wurden in der gewöhnlichen Weise mit Watte verpfropft, die anderen wurden zugeschmolzen. Hierauf wurden beide Reihen in ganz gleicher Weise gleichzeitig dem discontinuirlichen Sterilisationsprocesse unterworfen, sodann zur Erstarrung gebracht. Alle erstarrten gleichzeitig, gleich durchsichtig und gleich fest. Auch die Menge der wässerigen Flüssigkeit, welche sich bei der Erstarrung von der Gallerte scheidet und an deren Oberfläche ansammelt, war in beiden Reihen nicht merkbar verschieden. In der einen Reihe ist Verdunstung durch den Wattepfropf wie bei der üblichen Darstellungsmethode des festen Blutserum-Nährbodens möglich gewesen, in der anderen war eine Verdunstung durch das Zuschmelzen der Röhrchen verhindert. Es zeigte sich also durch diesen Versuch, dass bei den gebräuchlichen Manipulationen mit dem Serum keine Verdunstung oder Concentration eintritt, welche von Einfluss auf das durchsichtige Erstarren wäre.

Aber auch absichtlich herbeigeführte bedeutendere Concentration und bedeutende Verdünnung zeigten sich von keinem wesentlichen Einflusse auf das durchsichtige Erstarren. In der

[1] Über die als Acidalbumine und Alkalialbuminate bezeichneten Eiweissderivate. Diese Sitzungsber., Jahrg. 1881, Bd. 84, III. Abth., S. 347 f.

von Rollett[1] angegebenen Weise durch ein- oder mehrmaliges Ausfrieren concentrirtes Serum — und diese Concentration ist ziemlich ausgiebig, denn das specifische Gewicht kann dadurch um 2—5% erhöht werden — erstarrt ebenfalls durchsichtig. Die Unterschiede, die sich beim Erstarren solchen concentrirten und nicht concentrirten Serums ergeben, sind nur graduell: Je concentrirter das Serum ist, desto eher erstarrt es, desto fester, aber auch — in mässigem Grade — weniger transparent wird die Gallerte.

Der Einfluss der Verdünnung des Serums auf die Erstarrung wurde folgendermassen untersucht: 6 Reihen von Eprouvetten wurden mit Blutserum vom Rinde beschickt. Das Serum der ersten Reihe blieb ohne Zusatz, das verdünnte der zweiten hatte 5%, das der dritten 10%, der vierten 20%, der fünften 30%, der sechsten 50% Wasserzusatz. Alle Eprouvetten wurden gleichzeitig in den Erstarrungskasten bei 65° eingelegt. Der Verlauf eines solchen Versuches ist als Beispiel in Folgendem übersichtlich dargestellt.

Versuch 1.

Reihe	Wasserzusatz	Nach Stunden					
		2	3	4	6	8	12
1	0	Beginnt zu gelatiniren	Erstarrt				
2	5%			Beginnt zu gelatiniren	Erstarrt		
3	10%				Beginnt zu gelatiniren	Erstarrt	
4	20%	Flüssig, opalisirend				Erstarrt	
5	30%						Erstarrt
6	50%			Erstarrt auch bei längerem Verweilen im Erstarrungskasten nicht mehr			

[1] L. c. S. 337 f.

Ganz ähnlich verlaufen alle derartigen Versuche. Man sieht, wie früher beim concentrirten Serum, dass die Erstarrungszeit von der Concentration abhängig ist. Man sieht weiters auch, dass das Blutserum eine recht ansehnliche Verdünnung — bis um 30% Wasser — verträgt, ohne die Fähigkeit zu verlieren, eine gewisse Zeit auf 65° erhitzt, durchsichtige Gallerten zu bilden. Diese so entstandenen Gallerten sind wieder desto durchsichtiger und weicher, je verdünnter das Serum war. Die Menge der nach dem Erstarren über der Gallerte angesammelten wässerigen Flüssigkeit wächst mit zunehmender Verdünnung des Serums; sie betrug in dem angeführten Versuche 1 etwa 8 Volumprocente bei der 30% zugesetztes Wasser enthaltenden Verdünnung (Reihe 5). Aus der Möglichkeit, die Concentration des Blutserums in so weiten Grenzen zu variiren und dennoch immer — nur unwesentlich von einander verschiedene — durchsichtige Gallerten zu erhalten, ergibt sich also der Schluss:

2. Die Concentration des Blutserums ist innerhalb weiterer Grenzen von keinem wesentlichen Einflusse auf das durchsichtige Erstarren.

Der nächste Factor, den ich bezüglich seines Einflusses auf das durchsichtige Erstarren des Blutserums untersuchte, war die Reaction desselben. Ich verstehe hierunter die Reaction auf Lakmus, welche bekanntlich eine ziemlich stark „alkalische" ist.[1] Ich möchte es aber nicht unterlassen, gleich hier zu betonen, dass ich auch eben nur diese Reaction auf Lakmus darunter verstanden haben möchte, als eine Eigenschaft des Serums, die ich gerade herausgreife, wie ich es mit der Concentration gemacht, und dass ich, wenn im Folgenden von einer Neutralisation der alkalischen Reaction des Serums die Rede sein wird, darunter wieder nur Säurezusatz bis zur neutralen Reaction auf Lakmus verstehe, nichts weiter.

Die Reaction auf Lakmus wurde in der Weise ermittelt, dass das Serum mittelst eines Glasstabes in Tropfen auf Streifen von gut bereitetem Lakmuspapiere aufgebracht wurde, die auf

[1] Zuntz, Zur Kenntniss des Stoffwechsels im Blute. Centralbl. f. die med. Wissensch., 1867, Nr. 51.

Lassar, Zur Alkalescenz des Blutes. Pflüger's Archiv, Bd. IX, S. 44 f. u. a.

weissen Hartglasplättchen lagen. Dann wurde mit destillirtem Wasser abgespült, und es tritt — wie man sich mit verdünnten Alkalien oder Säuren überzeugen kann, noch bei sehr starker Verdünnung dieser letzteren — deutliche Reaction an den von den Tropfen bedeckt gewesenen Stellen ein. Diese Methode steht nicht sehr hinter der Verwendung der Liebreich'schen Gypsplättchen, die ich übrigens ebenfalls in Gebrauch hatte, zurück.

Die Versuche, die ich zur Aufdeckung des Zusammenhanges zwischen Reaction auf Lakmus und durchsichtigem Erstarren anstellte, zerfallen naturgemäss in zwei Reihen: Verminderung und Vermehrung der alkalischen Reaction. Die Verminderung der alkalischen Reaction wurde durch Zusatz von verdünnter Essigsäure bewirkt, bis zur deutlich schwächeren, bis zur amphoteren und endlich zur sauren Reaction; durch Zusatz einer $10^0/_0$-igen Lösung von kohlensaurem Natron wurde die alkalische Reaction verstärkt. Ein Versuch, welcher über den Einfluss der Reaction im Allgemeinen orientirt, ist in Folgendem wiedergegeben:

Versuch 2.

Reihe	Blutserum vom Rinde	Nach Erhitzen auf 65°		Des erstarrten Serums		
		1 Stunde	1½ Stunden	Durchsichtigkeit	Farbe	Consistenz
1	Stark alkalisch	Beginn des Gelatinirens	Erstarrt	Sehr durchsichtig	Stärker gelb	weniger fest
2	weniger alkalisch			"	gelb	"
3	normal			durchsichtig	weniger gelb	fest
4	etwas angesäuert, noch schwach alkalisch			durchscheinend	gelblich	fest
5	neutral	Erstarrt	—	undurchsichtig	weisslich	sehr fest
6	schwach sauer			"	"	"
7	stark sauer			"	"	"

Aus diesem Versuche geht schon hervor, dass das Blutserum beim Erhitzen auf 65° nur so lange durchsichtig erstarrt, als seine Reaction eine alkalische ist.

Der Übergang von der undurchsichtigen zur durchsichtigen und von den weniger durchsichtigen bis zu den stark durchsichtigen Gallerten ist ein allmäliger. Versetzt man gleiche Mengen von Blutserum mit wachsenden Mengen von kohlensaurem Natron oder freiem Alkali, so erhält man nach dem Erstarren Reihen bezüglich der Durchsichtigkeit und Consistenz, und diese Reihen sind gegenlaufend: je durchsichtiger ein Serum ist, desto weniger fest ist seine Consistenz; jedoch wächst die Durchsichtigkeit rascher, als die Consistenz abnimmt, d. h. mit anderen Worten: wenn man sich mit dem Alkalizusatze in gewissen engeren Grenzen hält, kann man grosse Durchsichtigkeit bei noch verhältnissmässig wenig geänderter Consistenz der Gallerte erzielen. Diese Grenzen sind jedoch auch für das Serum einer und derselben Art nicht jedesmal genau die gleichen. Ein paar solcher Durchsichtigkeitsreihen, die ich erhalten habe, seien im Folgenden verzeichnet. Des Zusatz des Alkalis erfolgte aus einem Tropfglase, welches Tropfen von 37 mm^3 im Mittel lieferte.

Versuch 3.

Auf je 10 cm^3 Blutserum vom Rinde 10%ige Lösung von kohlensaurem Natron:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
mm^3	0	37	74	111	148	222	296	370

Erstarrt nach 3 Stunden bei 65°. Alle Gallerten recht fest, von 1—8 zunehmend durchsichtig.

Versuch 4.

Auf je 5 cm^3 Blutserum vom Rinde 10%ige Lösung von kohlensaurem Natron:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
cm^3	0	0·18	0·2	0·3	0·45	0·55	0·74

Erstarrt nach 3½ Stunden bei 65°. Alle Gallerten fest, doch 6 und 7 wenig. Alle sehr durchsichtig.

Versuch 5.

Auf je 8 cm^3 Hammelblutserum 1%ige Natronlauge:

Nr.	1	2	3	4	5	6
mm^3	0	37	74	111	148	185

Erstarrt nach 4 Stunden bei 65°. Nr. 1 trüb, die anderen zunehmend klarer; bei auffallendem Lichte in dicken Schichten grau.

Auch auf die Erstarrungszeit ist ein Alkalizusatz von — verkürzendem — Einfluss, was besonders deutlich wird, wenn man diese Zeit durch zeitweiliges Herabsetzen oder bleibendes Niedrigerstellen der Temperatur, letzteres natürlich nicht unter den für das Erstarren nöthigen Minimalwerth, verlängert, wie in folgendem Versuche:

Versuch 6.

Nach Stunden	Auf je 8 cm^3 Blutserum vom Rinde 12%ige Lösung von kohlensaurem Natron					
Nr.	1	2	3	4	5	6
mm^3	0	37	74	148	222	296
3						sehr locker
4					beginnt	erstarrt
5				beginnt	locker	
6			beginnt	locker	erstarrt	
7	beginnt	beginnt	locker	schwappend		
8	locker	locker	schwappend	erstarrt		
9	schwappend	erstarrt	erstarrt			
10	erstarrt					

Die Temperatur des Kastens wurde für 62° regulirt. Alle Stunden wurde der Kasten behufs Durchsicht der Eprouvetten circa 5 Minuten geöffnet.

Bei starkem Alkalizusatze, besonders leicht bei Verwendung von Kali- oder Natronlauge, erhält man beim Erhitzen auf 65° nur mehr halbweiche Consistenz; endlich bei Zusatz von viel Lauge eher Verflüssigung unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelalkalien, die sich durch den beim Zusatze von Essigsäure entweichenden Schwefelwasserstoff oder mit Nitroprussidnatrium in ziemlicher Menge nachweisen lassen. Beim Erhitzen solcher stark alkalischer Serumproben tritt zugleich eine Verfärbung ins Hellgelbe und der ekelhaft süssliche Geruch auf, den man beim Erhitzen auch des Eieralbumins mit starken Laugen wahrnimmt. Ein Versuch, in welchem die vorerwähnten Erscheinungen auftraten, ist z. B. der folgende:

Versuch 7.

Auf je 5 *cm³* Blutserum vom Rinde 15%ige Kalilauge:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
mm³	0	37	74	111	148	185	222

Erstarrt nach $3^1/_2$ Stunden bei 65°. Nr. 1, 2, 3 zunehmend durchsichtig, abnehmend fest, 3 schon ziemlich weich, je etwa 0·6 *cm³* ausgepresste wässerige Flüssigkeit über der Gallerte. Die Gallerten in 4 und 5 fallen beim Aufstellen der während des Erstarrens geneigten Eprouvetten zusammen, nur der obere in dünner Schichte ausgebreitet gewesene Theil etwas fester, sonst zähflüssig; an der Oberfläche eine wässerige Schichte noch deutlich gesondert. 6 und 7 dünnflüssig, 7 dünner als 6 und leichter flüssig als vor dem Einlegen in den Erstarrungskasten. Von Nr. 3 an in allen flockige Niederschläge am Grunde der Eprouvette. Farbe zunehmend hellgelb im Vergleiche zum unversetzten Serum.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der stärker alkalisch gemachten Serumproben beim Erhitzen auf höhere, und zwar Temperaturen von 95—100°. Auch da erstarrt das Serum, die Erstarrungszeit beträgt jedoch für die gleichen Quantitäten bedeutend weniger, für 5 bis 10 *cm³* in einer Eprouvette 1 bis 2 Minuten; die Durchsichtigkeit ist bedeutend herabgesetzt, wenn frisch mit Alkali versetztes Serum verwendet wird, so dass ein weniger alkalisirtes Serum, das bei 65° noch durchsichtig erstarrt, 1 bis 2 Minuten ins siedende Wasserbad getaucht, nur mehr durchscheinend oder fast undurchsichtig wird und erst bei höherem Alkalizusatze durchsichtige Gallerten gibt. Hingegen ist

die Festigkeit erhöht, so dass ein stärker alkalisches Serum, welches bei 65° nicht mehr oder nur mehr schlecht erstarrt, beim Erhitzen auf 95—100° noch feste Gallerten liefern kann. Bei steigendem Alkaligehalte tritt aber die Bildung dieser bei höheren Graden des Alkalizusatzes schon halbweichen und schwappenden Gallerten nicht in der Hitze, sondern erst beim nachträglichen Erkalten auf. Beim Wiedererwärmen schmilzt die Gallerte dann und gesteht wieder beim Abkühlen; diese Procedur kann mehreremale wiederholt werden. Bei längerem Erhitzen auf 95—100° jedoch verlieren diese Gallerten die Eigenschaft, beim Abkühlen zu gestehen, die Flüssigkeit wird dünn und bleibt es beim Erkalten. Farbe, Niederschlag und Geruch treten ganz so wie bei den entsprechenden flüssig bleibenden Gallerten im Erstarrungskasten (Versuch 7) auf. Ein Versuch, welcher diese Beobachtungen veranschaulicht und der als Parallelversuch zu dem oben citirten angestellt wurde, ist im Folgenden dargestellt:

Versuch 8.

Auf je 5 *cm*³ Serum vom Rinde		Nach $^{3}/_{4}$ stündigem Erhitzen auf 65°	Erhitzung auf 95—100°
Nr.	Kalilauge 15% in *mm*³		
1	0	fest, durchscheinend	2 Minuten; fest, undurchsichtig
2	37	weniger fest, mässig durchsichtig	2 Minuten; fest, kaum durchscheinend
3	74	ziemlich weich, schon durchsichtig	weniger fest, etwas durchsichtig, beim Erkalten fester, beim Wiedererwärmen nicht schmelzend
4	111	zusammenfallend, zähflüssig, durchsichtig	zähflüssig, beim Abkühlen zu einer noch ziemlich festen durchsichtigen, schmelzbaren Gallerte gestehend

Auf je 5 cm^3 Serum vom Rinde		Nach $^3/_4$ stündigem Erhitzen auf 65°	Erhitzung auf 95—100°
Nr.	Kalilauge 15% in mm^3		
5	222	dünnflüssig, durchsichtig	dünnflüssig, beim Abkühlen zu einer sehr durchsichtigen, schwappenden, schmelzbaren Gallerte gestehend. Nach $^1/_4$ stündigem Erhitzen auf 95—100° beim Abkühlen keine Gestehung mehr

Es zeigt sich aus den angeführten Versuchen, was die Frage von dem Einflusse der Reaction des Blutserums auf dessen durchsichtiges Erstarren anbelangt, wenn man das wichtigste wieder kurz zusammenfasst:

3. Die Reaction ist von wesentlichem Einflusse auf das durchsichtige Erstarren des Blutserums, in der Weise, dass durchsichtiges Erstarren nur bei alkalischer Reaction eintritt und dass die Durchsichtigkeit eine desto grössere und die Festigkeit der entstehenden Gallerten eine desto geringere ist, je grösser ein gemachter Alkalizusatz war.

Bezüglich ihres Einflusses auf das durchsichtige Erstarren besteht zwischen der Erstarrungstemperatur, der Concentration und der Reaction des Serums ein gewisser Zusammenhang. Es ist bekannt, dass man durch vorsichtigen Zusatz von Kalilauge schon bei gewöhnlicher Temperatur aus concentrirtem Blutserum durchsichtige Gallerten erzeugen kann. Nicht concentrirtes Serum mit Alkali versetzt erstarrt bei niedriger Temperatur nicht, wohl aber, wie wir gesehen haben, um 65° herum — auch ohne künstliche Erhöhung seiner alkalischen Reaction.

Bei Temperaturen gegen 100° endlich kann man durch stärkeren Alkalizusatz das sonst undurchsichtig erstarrende Serum zum durchsichtigen Erstarren bringen.

Schliesslich hat es mich nebenbei interessirt, zu erfahren, ob vielleicht nur einem und welchem der beiden bekannten Eiweisskörper des Serums die Eigenschaft zukomme, beim Erhitzen seiner alkalischen Lösung durchsichtige Gallerten zu bilden. Ich habe mir zu diesem Zwecke mittelst Dialyse oder durch Fällung des verdünnten Serums mit Essigsäure aus Rindsblutserum globulinarme Lösungen des Albumins erzeugt, welche dann durch wiederholtes Ausfrieren auf die Concentration des normalen Serums gebracht und mit Kalilauge versetzt wurden. Solche Lösungen erstarren je nach dem Alkalizusatze im Erstarrungskasten durchscheinend bis mässig durchsichtig. Eine concentrirte Globulinlösung, die durch Aufnehmen des Dialysator-Bodensatzes in Kalilauge hergestellt wurde, erstarrte beim Erhitzen im kochenden Wasserbade zu einer sehr festen Gallerte, welche nicht viel mehr trübe und opalisirend war, als die Lösung vor dem Erstarren. Auf das hin muss wohl beiden Eiweisskörpern, dem Albumin wie dem Globulin, eine Betheiligung an der Bildung der durchsichtigen Blutserumgallerten zugesprochen werden.

Der Einfluss von Salzen auf Coagulationsvorgänge in Flüssigkeiten, die gelatinirende Substanzen enthalten, wurde im Dorpater Laboratorium genauer untersucht,[1] und wurde dabei festgestellt, dass mit wachsendem Salzgehalte die Gerinnungszeit ab-, also die Gerinnungsgeschwindigkeit zunehme und gleichzeitig die Festigkeit, Dichte, Undurchsichtigkeit des Gerinnsels wachse.

Dass sich die Blutserumgallerten, welche durch Erhitzen des Blutserums auf Temperaturen um 65° erhalten werden, ganz ebenso verhalten, zeigen Versuche, bei welchen dem natürlichen oder mit Alkali versetzten Serum concentrirte Neutralsalzlösungen in wachsenden Mengen zugesetzt werden, wie im folgenden:

---

[1] Kieseritzky, Die Gerinnung des Faserstoffes, Alkalialbuminates, und Acidalbumins verglichen mit der Gerinnung der Kieselsäure. Dissert. Dorpat, 1882.

A. Rosenberg, Vergleichende Untersuchungen betreffend das Alkalialbuminat, Acidalbumin und Albumin. Dissert. Dorpat, 1883.

Versuch 9.

Auf je 10 cm^3 Serum vom Rinde	mm^3 conc. Chlornatriumlösung		0	37	74	185	370
10%ige Lösung von kohlensaurem Natron, mm^3:	Reihe		*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
0	I	Nummern	1	2	3	4	5
222	II	Nummern	6	7	8	9	10
370	III	Nummern	11	12	13	14	15

Die in höherem Grade mit Chlornatrium versetzten (Reihe *D*, *E* erstarren früher als die weniger gesalzenen, die ohne Natriumcarbonatzusatz am schnellsten, schon in 45 Minuten (Nr. 4, 5). Nach 2½ Stunden ist das Serum in allen Eprouvetten gelatinirt, und zwar: *A*—*E* jeder Reihe I—III zunehmend undurchsichtig und fest, die Nummern *E* (5, 10, 15) nur mehr durchscheinend; I—III jeder Reihe *A*—*E* zunehmend durchsichtig und weich.

Man kommt also mit Rücksicht auf solche Versuchsergebnisse und die allgemeiner schon von Kieseritzky untersuchten Bedingungen der Coagulation für das durchsichtige Gelatiniren des Blutserums zu dem Schlusse:

4. Der Salzgehalt ist von Einfluss auf das durchsichtige Gelatiniren, insoferne er dasselbe befördert und die Festigkeit der entstehenden Gallerten zu erhöhen, deren Durchsichtigkeit aber herabzusetzen geeignet ist.

Ein Hämoglobingehalt des Serums wird vielfach — schon von Koch[1] — als das durchsichtige Erstarren beeinträchtigend hervorgehoben und Kieseritzky[2] weist dem Blutfarbstoffe eine ähnliche Rolle wie den Salzen zu. Ich stellte diesbezüglich auch Versuche mit meinen Serumgallerten an. Defibrinirtes Blut wurde durch Zusatz des gleichen Volumens Wasser lackfarbig gemacht und filtrirt. Von dieser stark roth gefärbten Flüssigkeit

[1] L. c. S. 47.
[2] L. c.

wurde nun zu Serum derselben Blutart tropfenweise zugesetzt, und zwar wieder zu natürlichem unveränderten, und zu Serum, welches mit kohlensaurem Natron versetzt war, von 1 bis zu 10 Tropfen auf je 5 cm^3. Ich konnte innerhalb dieser Grenzen weder eine Beeinflussung der Erstarrungszeit, noch der Festigkeit der entstandenen Gallerten feststellen. Nur die Durchsichtigkeit schien beeinträchtigt, aber auch nicht durch eine Trübung der Gallerten wie etwa bei Salzzusatz, sondern durch die Färbung derselben. Sie erscheinen nach dem Erstarren in durchfallendem Lichte braunroth, im auffallenden grauroth, ziemlich stark opalisirend. Das Absorptionsspectrum dieser Farbe zeigt ein schmales dunkles Band an der Stelle des ersten Streifens des reducirten Hämatin, eine kaum merkbare Verdunkelung an der Stelle des zweiten Hämatinstreifens und eine starke Verdunkelung vom violetten Ende her.

5. Von einem wesentlichen Einflusse ist also, wie sich zeigt, ein Hämoglobingehalt oder genauer: ein Gehalt an lackfarbigem Blute auf das durchsichtige Erstarren des Serums nicht.

Ich habe keine anderen Bedingungen des durchsichtigen Erstarrens des Blutserums untersucht, indem ich glaubte, mit den besprochenen die wichtigsten und naheliegenden berücksichtigt zu haben. Unter diesen habe ich eine Bedingung gefunden, im Vergleiche mit welcher alle anderen, die Temperatur mit inbegriffen, an zweite Stelle zu setzen sind: die alkalische Reaction des Serums. Wir werden uns dieser Entstehungsbedingungen der durchsichtigen Blutserumgallerten wohl erinnern, wenn wir später unsere Schlüsse auf die Natur derselben ziehen, nachdem wir ihre Eigenschaften und Reactionen kennen gelernt haben, zu deren Besprechung als dem zweiten Theile der mir anfangs gestellten Aufgabe ich jetzt übergehe.

Ich will hauptsächlich von den aus natürlichem, reinem Blutserum durch Erhitzen auf Temperaturen um 65° erzeugten Gallerten sprechen und werde nur dann, wenn von einer anderen die Rede ist, diese ausdrücklich bezeichnen. Auf die Eigenschaften der Gallerten, welche schon im Vorgehenden als in unmittelbarem Zusammenhange mit ihrer Bildung stehend be-

rücksichtigt worden sind, die Consistenz, Durchsichtigkeit und Erstarrungsfähigkeit werde ich hier nicht wieder eingehen.

Die durchsichtigen Gallerten bläuen gut bereitetes rothes Lakmuspapier.

Werden sie mit dem Dialysator über Wasser gesetzt oder werden Stückchen derselben unmittelbar in Wasser gelegt, so entzieht ihnen das letztere Alkali, während die Gallerte zugleich aufquillt und allmälig die alkalische Reaction verliert. Dieses Quellungsvermögen ist verschieden für gesalzene und für mit Alkali versetzte Gallerten. So sind z. B. in einem Versuche binnen 40 Stunden Gallertstückchen von je circa 2·5 *cm*³ Volumen in destillirtem Wasser gequollen:

Gesalzenes Serum (10 Tropfen concentrirte Chlornatriumlösung auf 10 *cm*³; erstarrt) .... um 36%,
normales Serum (erstarrt)............................. um 60%,
stärker alkalisches Serum (8 Tropfen 10%ige Lösung von kohlensaurem Natron auf 10 *cm*³; erstarrt) .... um 197%.

Die Quellung ist also in entgegengesetztem Sinne abhängig vom Alkali- und vom Salzgehalte, durch einen stärkeren Alkaligehalt wird die Quellbarkeit erhöht, durch einen stärkeren Salzgehalt herabgesetzt.

In der Wärme schmelzende und beim Erkalten wieder gestehende Gallerten kann man, wie früher[1] gezeigt worden ist, durch gewissen Alkalizusatz zum normalen Blutserum erzeugen. Die Gallerten, welche aus normalem Serum im Erstarrungskasten durch Erhitzen auf 65° dargestellt werden, zeigen dieses Verhalten nicht. Sie erweichen beim Erwärmen nur etwas und schmelzen, setzt man den Stückchen wenig Wasser zu oder lässt man sie vorher anquellen, nur an der Oberfläche unbedeutend ab.

Durchsichtig erstarrtes Serum wurde mit dem Wiegemesser fein zerschnitten und vier Tage gegen destillirtes Wasser dialysirt. Der stark gequollene Brei wurde nach Abtropfen der überschüssigen Flüssigkeit auf dem Wasserbade in einer Schale erhitzt: dabei tritt kein wirkliches Schmelzen der Gallertpartikel ein. Wird aber hierauf abgekühlt, dann erstarrt die ganze Masse

---

[1] S. 149.

zu einer festen zusammenhängenden Gallerte, die aus der umgekehrten Schale nicht mehr herausfällt. Beim Wiedererwärmen wird die Masse wieder dünnflüssig und lässt sich leicht mit dem Glasstabe umrühren oder aus einer Schale in die andere giessen, ohne dass jedoch eine vollständige Schmelzung der einzelnen die Gallerte zusammensetzenden Bröckchen eingetreten wäre. Diese Proceduren können mehrmals wiederholt werden.

In einem Überschusse von Wasser lösen sich die Gallerten im kochenden Wasserbade langsam, aber schliesslich vollständig, bei Temperaturen um 40° nur theilweise auf. Einige Eigenschaften solcher Lösungen werden uns noch später beschäftigen.

Eine zunehmende Gelbfärbung beim Erhitzen der Gallerten und ihrer Lösungen findet man nur bei den stark mit Alkali (Kali- oder Natronlauge[1]) versetzten, bei den aus normalem Serum erhaltenen Gallerten nicht.

15 cm^3 durchsichtig erstarrter Blutserumgallerte wurden fein zerschnitten und der Dialyse gegen täglich gewechseltes destillirtes Wasser unterworfen. Die Gallerte quillt anfänglich stark und gibt Alkali an die Aussenflüssigkeit ab, zwischen den Stückchen der Gallerte im Dialysator sammelt sich wässerige Flüssigkeit an. Am zehnten Tage reagiren diese Flüssigkeit und die Gallerte auf Lakmus neutral. Die Flüssigkeit ist milchig trübe und schwach gelblich gefärbt, die Bröckchen der Gallerte sind undurchsichtig weiss. Mit Essigsäure tritt in der filtrirten Flüssigkeit keine merkliche Fällung auf. Am 20. Tage: Reaction neutral. In der Flüssigkeit ein feinkörniger weisser Niederschlag; die filtrirte Flüssigkeit schwach opalisirend, mit Essigsäure keine Fällung; die Gallertstückchen undurchsichtig weiss. Bis zum 30. Tage keine weitere Veränderung.

Setzt man zerschnittene durchsichtige Blutserumgallerte mittelst des schwimmenden Dialysators der Dialyse gegen Salzsäure von 1·5% Gehalt aus, so verwandelt sich allmälig die alkalische Gallerte in eine sauer reagirende. Bringt man dann die Stückchen der Gallerte in Wasser, so quellen dieselben stark auf und geben Säure an das Wasser ab. Erwärmt man Stücke dieser Gallerte in einer Eprouvette für sich oder

---

[1] Vergl. S. 148.

mit wenig Wasser, so schmelzen dieselben nicht. Erwärmt man sie mit mehr Wasser, so werden sie, indem sie fortwährend Wasser aufnehmen, glasartig durchsichtig, ohne jedoch zu schmelzen. Nur an der Oberfläche der Stücke löst sich nach und nach etwas von ihrer Substanz in der umgebenden Flüssigkeit auf.

Bringt man Würfel von etwa 4—5 *mm* Seite, die man aus durchsichtig erstarrtem Blutserum geschnitten hat, in sehr grosse Mengen äusserst verdünnter Salz- oder Essigsäure, so verwandelt sich die Substanz dieser Würfel, anfangs etwas quellend, allmälig in eine weisse undurchsichtige Masse. Das Verhalten solcher Würfel in gleichen Volumtheilen (je 15 cm^3) von Salzsäure verschiedenen Gehaltes von 1‰ bis hinauf zur concentrirten Säure wird durch folgenden Versuch beleuchtet:

Versuch 10.

Verhalten der Würfel in Salzsäure von

1‰. In 24^h etwas trüber.

2‰. Nach $1/2^h$ an der Oberfläche gequollen, darunter eine weisse Schichte, die einen kleineren weissen Würfel bildet, der in dem gequollenen glasigen eingeschlossen ist. Nach 4^h ist die Quellung, indem der weisse Würfel immer kleiner wird, bis zur Mitte vorgedrungen. Nach 24^h durchsichtig, sehr stark gequollen.

1%. Nach 24^h etwas gequollen, trüb.

10%. Quillt nicht, sondern schrumpft eher, wird trüb weiss und undurchsichtig.

50%. Nach $1/2^h$ an den Rändern etwas durchsichtig, nach 3^h deutlich weiter durchsichtig werdend, nach 24^h ganz durchsichtig, wenig gequollen.

75%. Nach $1/2^h$ gequollen, durchsichtiger; Durchsichtigkeit weiter zunehmend. Nach 3^h beginnen die Kanten sich schwach violett zu färben. Nach 24^h in Auflösung mit violetter Farbe begriffen.

100%. Nach $1/2^h$ stark gequollen und sehr durchsichtig, weiter nur mehr schwer wahrzunehmen. Nach 3^h wieder deutlicher, weil ziemlich stark violett. Nach 4^h Beginn des Zerfalles; nach 24^h nahezu vollständig mit violetter Farbe gelöst.

Gleiche Würfel aus durchsichtiger Serumgallerte, in Kalioder Natronlauge verschiedener Concentrationen gebracht, quellen, werden durchsichtig und lösen sich schliesslich auf.

Wir wollen jetzt noch einige Reactionen der oben[1] erwähnten Lösungen durchsichtiger Blutserumgallerten kennen lernen. Solche Lösungen reagiren alkalisch, trüben sich beim langen Kochen nicht, sondern bilden beim Eindampfen Häute. Mit Essigsäure versetzt geben sie je nach ihrer Concentration mehr minder voluminöse flockige Niederschläge, die sich im Überschusse der zugesetzten Säure lösen. Beim Zurückneutralisiren tritt der Niederschlag wieder auf und löst sich wiederum im Überschusse des Alkalis.

Giesst man eine Lösung der Serumgallerte in einen grossen Überschuss von 1‰ Salzsäure, so entsteht beim Zumischen eine kaum bemerkliche, rasch vorübergehende Wolke.

Giesst man dieselbe Lösung in 1%ige Salzsäure, so tritt eine stärkere vorübergehende Trübung auf. Giesst man dieselbe Lösung in einen Überschuss von 10%iger Salzsäure, so entsteht ein bleibender Niederschlag, der sich aber löst, wenn man Wasser hinzubringt. Ferner: Bringt man in drei Eprouvetten Portionen derselben Gallertlösung und fällt die Lösung in der Eprouvette 1 mit 1‰ Salzsäure, so löst sich im Überschusse hinzugefügter Säure der Niederschlag sehr bald wieder auf. Fällt man dagegen die Lösung in Eprouvette 2 mit stärkerer Salzsäure, so löst sich der Niederschlag auch in einem grossen Überschusse hinzugefügter Säure nicht wieder auf. Fällt man endlich die Lösung in Eprouvette 3 mit concentrirter Salzsäure, so löst sich der anfänglich entstandene Niederschlag im Überschusse der Säure sehr bald wieder auf. Fügt man hierauf zu den in den drei Eprouvetten enthaltenen Flüssigkeiten Wasser, so bleibt die Flüssigkeit in 1 klar, in 2 löst sich der Niederschlag und wird die Flüssigkeit klar, in 3 dagegen trübt sich die Flüssigkeit und scheidet einen Niederschlag aus, der aber, wenn man jetzt noch mehr Wasser hinzufügt, sich wieder auflöst, so dass auch hier die Flüssigkeit schliesslich vollkommen klar wird. —

Machen wir nun, nachdem wir zuerst Entstehungsbedingungen und dann Reactionen und Eigenschaften der durchsichtigen Blutserumgallerten für sich und in ihrer Abhängigkeit von einander untersucht haben, einen zusammenfassenden Rückblick auf die

---

[1] S. 155.

erhaltenen Ergebnisse, so finden wir, dass nichts der Deutung jener Gallerten als solcher alkalialbuminatartiger Natur im Wege steht. Im Gegentheile haben wir Bildungsarten und Reactionen gefunden, die, wenn auch nicht sämmtlich vollkommen übereinstimmend mit solchen unserer altbekannten Gallerten, zum mindesten durch stetige und lückenlose Reihen mit diesen zusammenhängen. Diese Reihen lassen sich durch Variationen vor Allem des Alkaligehaltes, dann der Erstarrungstemperatur, des Salz- und Wassergehaltes herstellen. Wir haben auch nicht wenige und zwar wesentliche Reactionen und Eigenschaften der Koch'schen Blutserumgallerten gefunden, die so völlig mit den bekannten und von Rollett[1] ausführlich behandelten der Alkalialbuminatgallerten übereinstimmen, dass ich keinen Anstand nahm, die Beschreibung derselben, die ich überhaupt der Reihenfolge in der angeführten Abhandlung angepasst habe, stellenweise sogar wörtlich dieser zu entnehmen, so S. 155, 157.[2] Ich stehe auf Grund der besprochenen Versuche also nicht an, das durchsichtig erstarrte Blutserum von Koch seinem Wesen nach für eine alkalialbuminatartige Gallerte zu erklären, d. i. für eine solche Gallerte, die man sich, ähnlich wie das Lieberkühn'sche Kalialbuminat, als eine Verbindung von fällbarem Eiweisse mit Alkalien vorstellen wird und aus welcher man fällbares Eiweiss (Albuminin nach Rollett) durch Neutralisiren der Lösung erhält. Dieser Schluss hat nicht nur die — mehr praktische — Bedeutung, endlich die Stellung der durchsichtigen Blutserumgallerte einigermassen aufgeklärt zu haben, sondern auch eine theoretische Bedeutung. Denn es zeugt dann die Bildung solcher Gallerten aus normalem Serum von einer entschieden alkalischen Wirkung dieser „theoretisch" sauren[3]

---

[1] L. c.

[2] Vergl. l. c. S. 365 f.

[3] Maly, Untersuchungen über die Mittel zur Säurebildung im Organismus und über einige Verhältnisse des Blutserums. Diese Sitzungsber., 1877, Bd. 76, III. Abth., S. 21 f. o. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. I, S. 174 und: Über das Basensäureverhältniss im Blutserum und anderen thierischen Flüssigkeiten. Diese Sitzungsber., 1882, Bd. 85, III. Abth., S. 314.

Hans Meyer, Studien über die Alkalescenz des Blutes. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak., Bd. 17, S. 309.

Flüssigkeit, von einer alkalischen Wirkung, die gewiss nicht als einzige des Serums dasteht und die — von bekannteren Vorgängen — in der transitorischen Bindung der Kohlensäure des Blutes eine physiologisch bedeutungsvolle Analogie findet.

Es wirft sich nun von selbst die Frage auf, in welcher Weise man sich die Bildung solcher Gallerten aus normalem Blutserum beim Erhitzen dieses auf 65° vorzustellen habe; und ob die Bildung des albuminatartigen Körpers überhaupt erst bei der Erwärmung vor sich gehe oder aber schon vorher bei höheren Temperaturen Gallerten bildende Körper im Serum vorhanden seien, ob also nur die Bildung der Gallerten oder aber auch die Entstehung der dieselben liefernden Körper unter dem Einflusse der höheren Temperatur vor sich gingen. Die letztere Frage ist leicht entschieden durch die Eigenschaft alkalialbuminatartiger Körper,[1] beim Neutralisiren ihrer alkalischen Lösungen einen Niederschlag von fällbarem Eiweisse zu geben. Neutralisirt man vorsichtig frisches, nicht erwärmtes, unverändertes oder auch zur Hälfte mit Wasser verdünntes Serum mit verdünnter Essigsäure, so tritt mitunter schon eine kaum merkliche leichte Trübung auf (Serumglobulin, Panum's Serumcaseïn). Versucht man dasselbe an Serum, das durch kürzere oder längere Zeit — ohne noch erstarrt zu sein — bei 65° oder auch nur einige Stunden bei 40° gehalten wurde — entweder unverdünnt oder wieder zur Hälfte mit Wasser versetzt — so entsteht stets ein ausgiebiges, im unverdünnten Serum sehr massiges flockiges Neutralisationspräcipitat, umso reichlicher, je länger die Erwärmung gedauert hat. Dieser Niederschlag verhält sich gleich dem, welchen wir[2] aus der Lösung des durchsichtig erstarrten Blutserums in Wasser beim Neutralisiren erhalten haben. Er löst sich im Überschusse der Säure und tritt beim Zurückneutralisiren wieder auf, um sich im Überschusse des Alkalis neuerdings zu lösen. Es ist damit also entschieden, dass auch die Bildung der die Gallerte darstellenden Körper erst beim Erhitzen des Blutserums stattfindet. Die Entstehung von Alkalialbuminaten unter dem Einflusse der Wärme ist übrigens nichts Neues und bekannt; Lehmann hat

[1] Vergl. auch oben S. 158.
[2] Siehe S. 157.

solche Versuche zuerst, und zwar mit gereinigten Eieralbuminlösungen angestellt.[1]

Die andere — zuerst gestellte — Frage nach dem Modus der Entstehung des Alkalialbuminates im Blutserum ist nicht so unmittelbar zu beantworten.

Wir haben in unseren Versuchen[2] gesehen, dass man das freie Alkali, das man zur Herstellung durchsichtigerer Gallerten verwendet, ganz gut durch neutrales kohlensaures Natron ersetzen kann: man erhält Reihen von Gallerten mit denselben Eigenschaften, von zunehmender Durchsichtigkeit, Lockerheit, Quellbarkeit, wie bei Verwendung der freien Base. Man muss also wohl annehmen, dass in diesem Falle die zur Bildung des Alkalialbuminates nöthige Basis, zum Theile wenigstens, mittelbar oder unmittelbar dem kohlensauren Natron entnommen wird, und zwar, da sich leicht zeigen lässt, dass bei der Bildung der Gallerte auch aus solchem mit kohlensaurem Natron versetzten Serum keine Kohlensäure entweicht,[3] in der Weise, dass dabei aus dem neutralen Salze ein saures entsteht. Im reinen Serum ist bekanntlich kein freies Alkali anzunehmen; auch hier muss demnach die zur Bildung einer alkalialbuminatartigen Verbindung nothwendige Basis einem Salze entnommen werden. Auch beim Erstarren des reinen Serums entweicht keine Kohlensäure. Es wurde dies in der Weise gezeigt, dass die beim Erstarren einer grösseren Menge (200 *g*) Serum bei 65° aus dem Erstarrungsgefässe entweichenden — übrigens sehr spärlichen — Gase und Dämpfe durch Barytwasser geleitet wurden: es trat keine merkliche Trübung auf.

Dass kohlensaure Alkalien Eiweiss gegenüber die Rolle übernehmen können, die wir ihnen oben bei der Bildung der durchsichtigeren Blutserumgallerten (mit Zusatz von kohlensaurem Natron) zugeschrieben haben, lässt sich auch durch einen Versuch zeigen, in welchem die bei der gewöhnlichen Darstellungsweise immerhin complicirt vorliegenden Verhältnisse möglichst vereinfacht worden sind. Blutserum wurde in Sackdialysatoren 23 Tage der Dialyse gegen grosse Mengen oft

---

[1] J. Chr. Lehmann, Über die Bildung der Natronalbuminate. Centralbl. f. d. med. Wissensch., 2. Jahrg., 1864, S. 529 f.

[2] Vergl. Versuch 2, 3, 4, 6.

[3] Siehe d. Folg.

gewechselten destillirten Wassers unterzogen, hierauf von dem entstandenen Globulinniederschlage abfiltrirt und das klare Filtrat durch wiederholtes Ausfrieren [1] auf das specifische Gewicht des ursprünglichen Serums gebracht. Auf diese Art war eine salz- und globulinarme, nur mehr äusserst schwach alkalisch reagirende Albuminlösung hergestellt, welche nun mit wachsenden Mengen von kohlensaurem Natron versetzt werden konnte. Es wurde dazu eine Lösung von 10% verwendet und kamen zu den Versuchen 1—10 Tropfen (0·037—0·37 cm^3) derselben auf je 10 cm^3 des in der beschriebenen Weise zubereiteten Serums.

Dieses mit kohlensaurem Natron versetzte Serum gab beim Neutralisiren auch nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag. Wohl aber traten solche Neutralisationspräcipitate — auch an dialysirtem Serum, welches nicht wieder oder nicht vollkommen durch Ausfrieren auf die ursprüngliche Concentration gebracht worden war und welches keine Gallerten mehr bildete — auf, nachdem die mit kohlensaurem Natron versetzten einzelnen Portionen einige Zeit der Temperatur von 65° ausgesetzt waren, und zwar umso reichlicher, je länger die hohe Temperatur eingewirkt hatte und je grösser der Natriumcarbonatzusatz war. Diese Niederschläge zeigten genau das Verhalten der S. 157 und 159 beschriebenen Neutralisationspräcipitate.

Es findet hiedurch der Erklärungsversuch für die Bildung der alkalialbuminatartigen Gallerten auch aus unverändertem Serum Unterstützung, welchen ich oben für die Entstehung derartiger Gallerten aus Serum, das stärker mit kohlensaurem Natron versetzt wurde, gemacht habe: nämlich, dass es möglich sei, dass die kohlensauren Alkalien des Serums bei der Bildung der alkalialbuminatartigen durchsichtigen Gallerten nach Koch's Methode die Quelle der Base sind und dass diese abgegeben wird auf Kosten der Neutralität jener Salze. Dieser Erklärungsversuch nimmt nicht mehr Werth und Beachtung für sich in Anpruch, als sich etwa jener Annahme der transitorischen Kohlensäurebindung im Blute durch die kohlensauren Alkalien als entferntere hypothetische Analogie anschliessen zu dürfen.

[1] Siehe oben S. 143.

II. Die „Hühnereier mit durchsichtigem Eiweiss" Tarchanoff's.

Unseren Versuchen über das durchsichtige Erstarren des Blutserums bei wechselndem Alkaligehalte[1] sind ihrem Wesen nach analog die Versuche, welche Tarchanoff[2] ausgeführt hat, um aus dem normalen Hühnereiweisse ein Eiweiss zu erhalten, welches beim Kochen ein durchsichtiges Coagulum gleich dem Tataeiweisse[3] der Nesthocker lieferte.

Tarchanoff hat Hühnereier drei Tage in 10%ige Kalilauge gelegt und dann hartgekocht; das vor dem Sieden flüssige Eiweiss erstarrte dabei durchsichtig. Der Aschengehalt des Eiweisses hatte beim Liegen in der Lauge um das Fünffache bis Sechsfache zugenommen.

Tarchanoff findet nun[4] „die Verschiedenheiten zwischen dem Lieberkühn'schen und dem ... glasartigen Eiweiss der Hühnereier so ausgeprägt und so mannigfach, dass in Gegenwart derselben jeder Gedanke an eine Identificirung dieser beiden Eiweissarten unmöglich erscheint." Auch auf Grund der „Zusammenstellung der beiden Darstellungsmethoden wird es ganz klar, dass von einer Identificirung ...... keine Rede sein kann."[5]

Diese „ausgeprägten Verschiedenheiten" sind folgende:[6]

1. Das Lieberkühn'sche Alkalialbuminat stelle sich schon vor jedem Kochen in festem Zustande dar und werde einfach erhalten durch die Einwirkung von concentrirter Lösung des Ätzkali. Beim Kochen löse sich das Lieberkühn'sche Eiweiss voll-

---

[1] Siehe S. 145 f.

[2] I. Über Hühnereier mit durchsichtigem Eiweiss. Pflüger's Arch., 89. Bd., S. 476—484.

[3] II. Siehe Tarchanoff, Über die Verschiedenheit des Eiereiweisses bei befiedert geborenen (Nestflüchter) und bei nackt geborenen (Nesthocker) Vögeln und über die Verhältnisse zwischen dem Dotter und dem Eiereiweiss. (Biologisch-chemische Untersuchung.) Pflüger's Archiv, 33. Bd., S. 303—378 und: Weitere Beiträge zur Frage von der Verschiedenheit zwischen dem Eiereiweisse der Nesthocker und der Nestflüchter. Pflüger's Arch., 39. Bd., S. 485—490.

[4] L. c. I, S. 479.

[5] S. 480.

[6] S. 478—480.

ständig auf, wenn in demselben freies Alkali vorhanden sei. Es stelle folglich in Gegenwart von freiem Alkali ein vollkommen entgegengesetztes Verhalten dar als das glasartige Hühnereiweiss.

2. „Das frisch zubereitete Lieberkühn'sche Kalialbuminat, nachdem es durch anhaltendes Auswaschen vom freien Alkali so weit befreit ist, dass es eine neutrale Reaction zeigt, löst sich, nach Lieberkühn, sehr leicht im kochenden Wasser und im kochenden Alkohol auf und liefert dabei eine farblose, neutral reagirende Flüssigkeit.“[1] Das gekochte Eiweiss der glasartigen Eier löst sich auch auf, „aber nur sehr langsam“.

3. Das Lieberkühn'sche Eiweiss stelle sich in Form von farblosen gelatinösen Massen dar, „während unser glasartiges Eiweiss im gekochten Ei stets eine mehr oder weniger starke gelbliche Färbung zeigt.“

4. Der ganze Process bestand bei Lieberkühn in directer Einwirkung von concentrirten Kalilösungen auf das vorläufig mit gleichem Volumen Wasser versetzte Hühnereiweiss, welches darauf durchfiltrirt und dann bei 40° C. bis zum ursprünglichen Volum eincondensirt war.“ In Tarchanoff's Versuchen „drang ganz allmälig durch natürliche Poren der Eierschale eine schwache Lösung (von 5 oder 10%) des Alkalis und das in ganz minimalen Dosen ein“ (wobei der Aschengehalt aber um 500% zunahm!).[2]

Meine Versuche mit dem „durchsichtigen Eiweisse“ Tarchanoff's haben mich zu der Anschauung gebracht, dass die angeführten Verschiedenheiten nicht ausgeprägt genug sind, um eine Identificirung mit dem Lieberkühn'schen Alkalialbuminate „unmöglich“ erscheinen zu lassen, sondern es haben sich vielmehr auch hier, wie im ersten Abschnitte bei den Versuchen mit dem Blutserum, Reihen und Übergänge herstellen lassen, in Hinblick auf welche eine strenge Abgrenzung dieser beiden Modificationen von einander nicht wohl begründet erscheint.

Dass es nicht immer nothwendig ist, dass sich das Lieberkühn'sche Alkalialbuminat schon vor jedem Kochen in festem

[1] „Annalen d. Physik und Chemie, Bd. 86, 1852, S. 118.“
[2] Siehe oben S. 162 und l. c. I, S. 478.

Zustande darstelle, hat — nebenbei — Lehmann[1] vor 27 Jahren gezeigt.

Um die Übergänge vom natürlichen Hühnereiweisse zu dem Tarchanoff'schen und zum Alkalialbuminate zu zeigen, dient folgender

Versuch 1.

11 Hühnereier werden an 11 aufeinanderfolgenden Tagen in je 200 cm^3 10%ige Kalilauge eingelegt und am 12. Tage sämmtlich herausgenommen. Sie hatten also 11 bis 1 Tag in der Lauge gelegen und wurden nun eröffnet, um ihr Eiweiss auf seine Eigenschaften, insbesondere sein Verhalten beim Kochen und beim Quellen zu untersuchen. Das Kochen wurde in Eprouvetten durch Einsenken derselben ins kochende Wasserbad vorgenommen. Zum Quellen wurden würfelförmige Stückchen der entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochen erstarrten Gallerten von etwa 2 cm^3 Volumen durch vier Tage in je 200 cm^3 nicht gewechseltes destillirtes Wasser gelegt.

Nr. = Tage in KHO	Effect der Laugenwirkung	Verhalten beim Kochen	Verhalten beim Quellen
0	keiner (frisches, rohes Ei)	Erstarrt weiss	Quillt minimal
1	flüssig	Erstarrt stark trüb	Wenig gequollen, stark trüb und resistent
2	„	Erstarren zunehmend durchscheinend, recht fest	Gequollen, aber noch trüb und resistent
3	„		Ebenso, etwas weicher
4	„		Ebenso, noch weicher
5	„	Erstarrt sehr durchscheinend	Gekocht: stärker gequollen, durchsichtiger, weicher. Ein nicht gekochtes Stück löst sich auf.

[1] Siehe cit. S. 160.

Nr. = Tage in KHO	Effect der Laugenwirkung	Verhalten beim Kochen	Verhalten beim Quellen
6	halbflüssig, theilweise etwas fester	Wird ein wenig gelblich	Ungekocht: stark gequollen, nur sehr wenig trübe.
7	fest, durchscheinend	Wird stark gelb	Ungekocht: noch mehr gequollen, nur mehr sehr wenig trübe. Gekocht: stark gelblich, ziemlich durchsichtig, aber viel weniger gequollen, daher fester, etwa wie 4.
8	ebenso, weicher	Werden stark gelb und verflüssigt	Fast ganz flüssig und vollkommen durchsichtig
9	noch weicher		Gelöst
10	halbfest		—
11	flüssig	—	—

Unter dem Einflusse der allmälig ins Innere des Eies dringenden Kalilauge erleidet also das Eiweiss ganz allmälig die Veränderungen, die schliesslich zur Bildung des beim Kochen durchsichtig erstarrenden Eiweisses (Nr. 3—5) führen. Und es ist, nebenbei erwähnt, auch in dieser Reihe eine Stufe niedrigerer Alkalescenz zu finden, ähnlich dem normalen Blutserum, auf welcher beim Kochen noch kein durchsichtiges Erstarren eintritt, sondern höchstens mehr minder trübe, nur durchscheinende Gallerten entstehen; wohl aber beim Erhitzen auf nur 65° durchsichtigere Gallerten erhalten werden. Diese Stufe liegt um den Alkaligehalt des Eiweisses von Eiern, die etwa zwei Tage der Einwirkung 10%iger Kalilauge ausgesetzt waren.

Verfolgt man die beschriebene Reihe weiter, von Tarchanoff's „durchsichtigem Eiweiss“ (Nr. 3—5) aufwärts, indem man die Dauer der Laugenwirkung wachsen lässt, so gelangt man, wieder in ganz continuirlichem Ubergange, zu einer im Eie, unter der blossen Einwirkung der Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur schon entstandenen Gallerte (Nr. 6, 7, 8), die sich im Wesentlichen weder durch die Art ihres Entstehens, noch durch ihr Quellungsvermögen und ihre Löslichkeit[1] vom festen Lieberkühn'schen Kalialbuminate mehr unterscheidet.

In der Reihe weiter aufwärts bemerkt man wieder Verflüssigung und auch Zersetzung der Gallerten durch die grossen einwirkenden Mengen des Ätzalkalis (Nr. 9—11). Diese Flüssigkeiten sind gelblich bis gelb gefärbt, von dick- bis dünn-syrupartiger Consistenz, fast ganz klar und riechen nach Schwefelwasserstoff; sie enthalten sehr reichlich Schwefelalkalien, wie sich mit Nitroprussidnatrium zeigen lässt.

Analoge Resultate erhält man, wenn man die Kalilauge nicht durch die Eierschale, sondern unmittelbar auf das Hühnereiweiss wirken lässt. Tarchanoff selbst hat einen solchen Versuch ausgeführt.[2] Es zeigt sich dabei aber ein deutlicher Unterschied, je nachdem man den Erfolg der Laugenwirkung gleich nach dem Zusatze der 10%igen Kalilauge, die ich auch hier verwendete, ins Auge fasst und ebenso das Kochen alsbald vornimmt, oder aber, die Analogie mit den Tarchanoff'schen Versuchen im Eie vervollständigend, die Zeitdauer der Laugenwirkung erhöht und dann erst den unmittelbaren Effect und die Wirkung der Erhitzung untersucht. Im letzteren Falle (Versuch 3) sind — bei niederem Laugenzusatze noch nicht merklich — um den gleichstufigen Erfolg zu erzielen, geringere Alkalimengen nöthig.

Derartige Versuche sind die folgenden zwei.

Versuch 2.

Je 4 cm^3 frisches colirtes Hühnereiweiss werden in Eprouvetten mit wachsenden Mengen von 10%iger Kalilauge versetzt, hierauf nach weniger als 30 Minuten ins kochende Wasserbad je circa 1 Minute eingesenkt.

---

[1] Vergl. l. c. I, S. 483—484.

[2] L. c. I, S. 479.

Nr.	Kalilauge Tropfen	$=g$	Effect der Laugenwirkung	Verhalten beim alsbaldigen Kochen	Analog der Nummer des Versuches 1	Anmerkung
1	1	0·05	flüssig	stark weisslich, schwach durchscheinend, etwas bröcklig	0—1	reinem Eiweisse noch sehr ähnlich
2	4	0·19		gut durchsichtig, ziemlich fest	4	Tarchanoff's „durchsichtiges Eiweiss“
3	8	0·38	etwas zähflüssig	ebenso, sehr fest	4—5	
4	20	0·96	sogleich sehr fest	lösen sich nach 2 Minuten mit tiefgelber Farbe	7—8	Lieberkühn'sches Kalialbuminat
5	40	1·92	fest		8—9	
6	60	2·88	lockerer	ebenso, schon nach 1 Minute	9—10	

In den erhitzten Portionen 4, 5, 6 zeigt Nitroprussidnatrium reichliche Mengen von Schwefelalkalien an; abnehmend geringere Mengen eine halbe Stunde nach dem Zusatze der Kalilauge auch in allen übrigen bis auf 1 und 2, mehr in den erhitzten.

Versuch 3.

In derselben Weise ausgeführt, wie Versuch 2, nur dauert die Laugenwirkung 24 Stunden.

Nr.	Effect der Laugenwirkung		Verhalten beim Kochen nach 24 Stunden	Analog der Nr. des	
	Nach 6 St.	Nach 24 St.		Vers. 1	Vers. 2
1	flüssig, mit Nitroprussidnatrium keine Schwefelalkalien nachweisbar		Stark weisslich, schwach durchscheinend, etwas bröcklig	0—1	1
2			gut durchsichtig, ziemlich fest	4	2

Nr.	Effect der Laugenwirkung		Verhalten beim Kochen nach 24 Stunden	Analog der Nr. des	
	Nach 6 St.	Nach 24 St.		Vers. 1	Vers. 2
3	Tendenz zu gelatiniren	Sehr lockere, stark schwappende Gallerte, bleibt noch nicht in der umgestürzten Eprouvette. Geringe Mengen von Schwefelalkalien	Sehr klar, sehr fest und sehr durchsichtig	5	3—4
4	fest	Sehr locker, stark schwappend, bleibt aber noch in der umgestürzten Eprouvette. Etwas gelblich, mehr Schwefelalkalien	Wird schon in $^1/_4$ Minute ganz flüssig, weiter gelb, reichlich Schwefelalkalien	10—11	5—6
5	dickflüssig, syrupartig	ganz flüssig, etwas gelblich, reichlich Schwefelalkalien	Werden stark gelb. Sehr reichlich Schwefelalkalien	11 ff.	6 ff.
6	ganz flüssig			—	—

Ich glaube durch die angeführten Versuchsreihen, die natürlich nicht sofort in der Weise angestellt werden konnten, sondern sich als anscheinend passendste Zusammenstellung aus einer grösseren Zahl vielfach variirter Vorversuche ergeben hatten, gezeigt zu haben, dass man in continuirlicher Reihe vom Tarchanoff'schen „durchsichtigen Eiweisse" zum Lieberkühn'schen Kalialbuminate gelangen kann. Wir haben keine Grenze gefunden, bei welcher der eine Körper aufhörte und der andere zu entstehen anfinge, und das differente Verhalten der beiden[1] beim Erhitzen, beim Quellen und Lösen ist nur ein quantitativ differentes, von der Menge des verwendeten Alkalis abhängiges, das ebenfalls in ununterbrochener Reihe von einem zum anderen hinüberführt.

[1] Siehe oben S. 163.

Aber haben wir dann ein Recht, von zwei Körpern zu sprechen, von deren „Identificirung ...... keine Rede sein kann"?

Ich sehe also das „durchsichtige Eiweiss" auch einfach für eine alkalialbuminatartige Gallerte an, die dem Lieberkühn'schen Kalialbuminate zum mindesten sehr nahe steht und, wie das durchsichtig erstarrte Blutserum, die hervorragendste Reaction mit jenem vollständig gemein hat, nämlich die Bildung von fällbarem Eiweiss beim Neutralisiren seiner Lösungen mit Essigsäure.

Ich möchte diesen Abschnitt nicht schliessen, ohne noch ein wenig bei der Mechanik des Vorganges verweilt zu haben, der zur Bildung der „Hühnereier mit durchsichtigem Eiweiss" führt. Dieser Vorgang ist ein complicirter diosmotischer Process durch die poröse Kalkschale und die Schalenhaut einerseits und zwischen Dotter und Eiweiss durch die Dotterhaut anderseits, was schon Tarchanoff andeutet.[1] Eine fernere Complication erleidet der diosmotische Process durch die Kalkschale und die Schalenhaut in Folge der Unnachgiebigkeit der ersteren. Die Endosmose der Kalilauge findet unter gegenwirkendem Drucke statt. Dies lässt sich leicht zeigen. Zuweilen platzen Eier, welche in Kalilauge eingelegt worden waren, nach einigen Tagen. In einem Steigrohre, welches man in die Schale eines frischen Eies so einkittet, dass die innere Öffnung des Rohres mit dem Eiweisse communicirt, steigt nach dem Einsenken des Eies in $10^0/_0$ige Kalilauge das Eiweiss, mitunter später auch Dotter hoch empor, so z. B. bei einem Versuche in einem Steigrohre von 3·5 *mm* Weite:

Nach	24	Stunden	30 *mm*,
„	36	„	80
„	52	„	180
„	75	„	360
„	4	Tagen	580
„	5	„	600
„	7	„	660,

dann war das Eiweiss im Rohre erstarrt.

[1] L. c. I, S. 480.

Die Eischale verzögert die Wirkung der Kalilauge, erstens durch ihr Vorhandensein an sich und zweitens dadurch, dass sie das Ei allseitig unnachgiebig umschliesst. Man kann mit einiger Geduld und Vorsicht die Kalkschale frischer Hühnereier entfernen, ohne die Schalenhaut zu verletzen. Legt man so geschälte Eier in 10%ige Kalilauge, so erhält man alle oben[1] angeführten Modificationen der nach Tarchanoff in unverletztem Zustande der Laugenwirkung ausgesetzten Eier und ihres Eiweisses, aber in ungleich kürzerer Zeit. Das Stadium des festen Lieberkühn'schen Kalialbuminates, wie ich Nr. 6—8 l. c. kurz nennen will, wird schon nach ein paar (2—5) Stunden, das letzte Stadium (Nr. 11), in welchem das fest gewesene Eiweiss wieder verflüssigt wird, ist bereits nach etwa 40 Stunden erreicht (gegen circa 11 Tage im geschlossenen Eie). Das Gewicht und Volum des geschälten Eies nimmt in diesen 40 Stunden nahebei auf das Doppelte zu.

Auch Eier, die nicht geschält sind, sondern deren einer Eipol abgekappt ist, zeigen, in 10%ige Kalilauge gehängt, so dass die Einwirkung der Lauge wiederum durch die Schale, aber nun auf das geöffnete Ei stattfinden kann, eine — freilich nicht so bedeutende — Abkürzung der zur Herstellung einer bestimmten Modification nöthigen Zeit. Dabei quillt, wenn nicht vorher Eiweiss abgeschöpft worden ist, der Inhalt über den Rand der Eischale heraus. Schon nach etwa drei Tagen (gegen 6—8 im geschlossenen Eie) ist das Eiweiss durchsichtig erstarrt.

Aus dieser ganz kurzen und nur ganz allgemeinen Betrachtung der Mechanik des Processes bei der Erzeugung der „Hühnereier mit durchsichtigem Eiweiss" und aus der Vergleichung der solcherart erhaltenen Eiweissmodificationen mit den ausserhalb des Eies dargestellten[2] von denselben gradweise verschiedenen Eigenschaften ergibt sich, dass die Einflussnahme der allseitig geschlossenen Eischale auf den Verlauf des Processes nur eine accidentelle, und zwar im Sinne einer Verzögerung ist, und dass der Erzeugung der besprochenen Eiweissmodificationen im Eie, wenn man darauf ausgeht, die Entstehungsbedingungen und die

---

[1] Versuch 1 und 2, S. 164, 167.

[2] Vergl. Versuch 2 und 3, S. 167, 168.

Natur derselben kennen zu lernen, in Hinblick auf alle die zu Anfang dieses Absatzes[1] hervorgehobenen complicirenden Umstände keine Bedeutung ausser die einer zwecklosen Complication des Experimentes zukommt.

III. Das „Tata"-Eiweiss.

Auf seine Versuche, Hühnereiweiss zum durchsichtigen Erstarren zu bringen, ist Tarchanoff, wie zu Beginn des vorigen Abschnittes erwähnt, durch das Verhalten des von ihm „Tataeiweiss"[2] genannten Eiweisses von Nesthockereiern geführt worden. Solche frische Eier, der Uferschwalbe, der Taube, der Kornkrähe zum Beispiele,[3] zeigen ohne irgend welche vorausgehende Behandlung nach dem Hartsieden ein durchsichtig erstarrtes Eiweiss.

Obwohl nicht so energisch wie für das „durchsichtige Hühnereiweiss" fordert Tarchanoff auch eine gesonderte Stellung für das Tataeiweiss, sowohl des ungeronnenen vom Hühnereiweisse, als des geronnenen vom Alkalialbuminate, als beider Modificationen von den gleichen des durchsichtig erstarrenden Hühnereiweisses. Die grösste Ähnlichkeit bestehe noch zwischen dem Tataeiweisse und dem Alkalialbuminate. Tarchanoff hegt selbst die Ansicht,[4] „dass Tataeiweiss ein ganz eigenartiges Albuminat ist", fügt aber hinzu, „dass dasselbe dennoch in keiner Weise als vollkommen dem aus gewöhnlichem Hühnereiweisse erhaltenen Albuminate gleich betrachtet werden könne"; und er findet später[5] bei Neutralisation der Lösung des Tataeiweisses mit Essigsäure, dass sich das Tataalbumin „im Allgemeinen wie das Lieberkühn'sche Kalialbuminat" verhält und bezeichnet sein Coagulum selbst wieder als „eine besondere Art von Natron- oder Kalialbuminat."

Es musste mich befriedigen, dass Tarchanoff auf Grund der von ihm ausführlich beschriebenen Reactionen des Tataeiweisses die alkalialbuminatartige Natur seiner Gallerten nicht

[1] S. 169.
[2] Siehe cit. S. 162.
[3] Siehe cit. I, S. 314.
[4] L. c. II, S. 342.
[5] L. c. III, S. 488.

läugnet, und es fällt mir nicht bei, mehr als das zu verlangen. Tarchanoff aber hebt als gegen die vollkommene Identität der beiden Gallerten sprechend ganz besonders zwei Punkte hervor:[1] „Es kann erstens die Alkalescenz des Tataeiweisses (mittelst Essigsäure, die durch Wasser verdünnt worden ist) vollkommen neutralisirt werden, ohne dass dadurch irgend welche bedeutende und wichtige, bei der durch Hitzeeinwirkung hervorgerufenen Gerinnung, leicht bemerkbare Veränderung bewirkt werde.“ Das habe ich nicht gefunden. Ich habe Kräheneiweiss[2] durch Zusatz von verdünnter Essigsäure neutralisirt. Noch bevor die Reaction neutral war, erstarrte das Eiweiss beim Erhitzen schon recht undurchsichtig, weisslich trüb.[3] Die Reaction wurde mittelst der früher[4] beschriebenen Tropfenmethode ermittelt. Diese Trübung wuchs vom Beginne des Essigsäurezusatzes zum Eiweisse continuirlich, um schliesslich beim geringen Überneutralisiren mit der Bildung eines „undurchsichtigen, milchweissen Coagulums“ ihren Höhepunkt zu erreichen.

„Zweitens ist es auch möglich, Tataeiweiss auf 50% und selbst mehr zu concentriren und auf diese Weise den Salzgehalt desselben auf ungefähr 1·7% zu vermehren, d. h. zu einer den procentischen Gehalt des Hühnereiweisses an Asche (0·847%) weit beträchtlicheren Salzmenge zu bringen, und trotzdem wird man, bei Erwärmung eines derartig verdichteten Tataeiweisses bis zur Temperatur des kochenden Wassers, dennoch und beständig dasselbe glasartige Gerinnsel erhalten.“

Tarchanoff selbst ist es „aus den im Laboratorium von Alex. Schmidt ausgeführten Arbeiten von Kieseritzky[6] bekannt, dass die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Gerinnung des Alkalialbuminates, wie auch das Aussehen des Gerinnsels von dem Verhältniss des in den Lösungen enthaltenen

---

[1] L. c. II, S. 343.

[2] Von Corvus cornix.

[3] Dass das Coagulum nach vorsichtigem Neutralisiren ein „weisslich-trübes Aussehen bekommt“, beschreibt übrigens Tarchanoff selbst 80 Seiten vorher (S. 313).

[4] S. 143.

[5] Vergl. l. c. III, S. 481.

[6] L. p. 12 c.

Alkalis zum vorhandenen Salzgehalt abhängt."[1] Dieses Verhältniss wird beim Concentriren des Tataeiweisses doch nicht geändert; es fehlt somit der Grund für eine wesentliche Änderung in der Beschaffenheit des Gerinnsels.

Diese beiden von Tarchanoff herangezogenen Gründe sprechen also wohl nicht so sehr, wie es von vorneherein den Anschein hatte, gegen eine Identität des aus Hühnereiweiss erhaltenen Alkalialbuminates und der Tataeiweissgallerte.

Auf die Ausführungen Tarchanoff's bezüglich der Verschiedenheit zwischen Tataeiweiss und seinem „durchsichtigen Eiweiss" von Hühnereiern einzugehen kann ich füglich unterlassen, nachdem die alkalialbuminatartige Natur jedes der beiden für sich festgestellt ist. Daraus folgt unmittelbar ihre nahe Verwandtschaft, und mehr als diese zu behaupten wäre hier ebenso unzulässig wie bei der Besprechung des Verhältnisses von Tataeiweiss oder des durchsichtig erstarrten Hühnereiweisses oder Blutserums zum Alkalialbuminate. Es würde zu weit abseits führen, auch nun wiederum die Stichhältigkeit der angeführten Verschiedenheiten beider Eiweissarten in gekochtem und rohem Zustande eingehend zu prüfen.

Endlich scheint es Tarchanoff[2] „recht wahrscheinlich, dass der Grundeiweissstoff, der den Hauptbestandtheil des Nesthockereiweisses ausmacht, eine ganz eigenartige, vom Hühnereiweisse vollkommen verschiedene Eiweissart" ist und „wahrscheinlich in Form eines ganz eigenartigen Kali- oder Natriumalbuminates existirt".

Diese letztausgesprochene Vermuthung erweist sich nicht als richtig. Geradeso wie beim Blutserum[3] die Bildung der alkalialbuminatartigen Verbindung erst beim Erwärmen vor sich geht, ist das auch beim Tataeiweisse der Fall. Kräheneiweiss, verdünnt oder unverdünnt, zeigt vor dem Erhitzen beim Neutralisiren kein Präcipitat, sondern höchstens eine mehr minder deutliche Trübung. In verdünntem Kräheneiweisse, das vor dem Erhitzen nur schwache Trübung beim Neutralisiren mit verdünnter

[1] L. c. II, S. 341.
[2] L. c. II, S. 340 f.
[3] Siehe S. 159.

Essigsäure zeigte, entsteht nach kürzerem oder längerem Erhitzen auf 60° bis 100° mit Essigsäure ein voluminöser Niederschlag (fällbares Eiweiss). Für die Bildung der alkalialbuminatartigen Verbindung beim Erhitzen sprechen auch schon folgende einfache Versuche. Eine enge und eine weitere Eprouvette werden mit Kräheneiweiss zu etwa ein Drittel der Höhe gefüllt. Das Eiweiss in der engen Eprouvette wird durch plötzliches Eintauchen ins siedende Wasserbad rasch, das in der weiteren Eprouvette durch mehrmaliges kurz dauerndes Eintauchen ins Wasserbad langsam zur Erstarrung gebracht. Die Gallerte in dieser weiteren Eprouvette erscheint trotz der grösseren Dicke der Schichte durchscheinender als die Gallerte in der engeren Eprouvette. Lässt man das Eiweiss im Eie erstarren, einmal, indem man ein Ei ins siedende Wasser einlegt, das anderemal, indem man ein Ei mit dem Wasser erst allmälig zum Sieden erhitzt, so erscheint immer das letztere Eiweiss durchsichtiger erstarrt. Diese Versuche wurden mit Krähen- und Kibitzeiern angestellt.

Dass „Tata"-Eiweiss „eine ganz eigenartige, vom Hühnereiweisse vollkommen verschiedene Eiweissart ist", schliesst Tarchanoff aus einer Reihe von aufgezählten Erscheinungen.[1] Aber dem Anscheine nach misst er selbst — wohl gebührender Weise — allen diesen von ihm angeführten „Verschiedenheiten", deren gesonderte Besprechung uns wieder sehr weit führen würde, keine besonders hohe Bedeutung zu, wenn er bald darnach[2] auf eine kurze Betrachtung des Verhaltens von Tataeiweiss gegen Reagentien, insbesondere Neutralsalze und schwache Säuren hin bemerken kann: „Aus den eben angeführten Thatsachen könnte man den Schluss ziehen, dass der ganze Unterschied zwischen dem Tataeiweisse und dem gewöhnlichen Hühnereiweisse hauptsächlich entweder durch die bedeutendere Alkalescenz des ersteren oder durch einen geringeren Salzgehalt irgend einer dieser beiden Eiweissarten bedingt wird oder auch zugleich von diesen beiden Eigenschaften abhängig sei". Und schon zu Anfang der oft erwähnten Abhandlung[3] wurde untersucht, „ob denn das glasartige

---

[1] L. c. II, S. 310—313.
[2] S. 331 f.
[3] S. 307.

Aussehen des geronnenen Tataeiweisses nicht von einem Wasserüberschusse abhänge".

Erscheint das verschiedene Verhalten des Eiweisses von Nesthockern und Nestflüchtern abhängig von verschiedenem 1. Wasser-, 2. Alkali-, 3. Salzgehalte? Auf diese drei Fragen basirt also hauptsächlich Tarchanoff seine Untersuchungen über die Verschiedenheit der beiden Eiweissarten; und diese Untersuchungen führen zu der oben[1] citirten Schlussfolgerung einer vollkommenen Verschiedenheit des Grundeiweissstoffes in beiden Eiweissarten. Wir wollen diesen Fragen ebenfalls etwas näher treten.

Bestimmungen des Wassergehaltes von Tata- und Hühnereiweiss hat Tarchanoff selbst vorgenommen,[2] und er fand ein Plus von 2% im Mittel beim ersteren: ungefähr 88% im ganz frischen Hühnereiweisse und um 90% im frischesten Tataeiweiss der Uferschwalbeneier. „Dieser so geringe Unterschied kann selbstverständlich die so charakteristischen, vom Hühnereiweisse ganz verschiedenen Eigenschaften des Tataeiweisses nicht erklären, da es einerseits möglich ist, dem gewöhnlichen frischen Eiweisse der Hühnereier 5—10% Wasser einzuverleiben, ohne im Geringsten demselben die Eigenschaften des Tataeiweisses mitzutheilen, anderseits kann man aber auch mittelst langsamen Erwärmens bei 40° C. das Tataeiweiss auf 50% verdichten, ohne dass dasselbe beim durch Wärme hervorgerufenen Gerinnen sein gelatineartiges, durchsichtiges Aussehen einbüsst." Dieses letztere Verhalten fand bezüglich seiner Bedeutung schon oben[3] Würdigung. Wie verhält es sich nun mit der Verdünnung, mit dem Zusatze von 5—10% Wasser zum Hühnereiweisse? Durch einen Zusatz von 5—10% Wasser zu einem 88% Wasser enthaltenden Hühnereiweisse wird der Wassergehalt desselben doch noch nicht auf 90% — den des Tataeiweisses — erhöht, sondern, wie die einfache Proportion ergibt, auf 88·6—89%. Erst ein Zusatz von 20% Wasser würde den Wassergehalt auf 90% bringen. Weiters vermindert man aber durch einfachen Wasserzusatz in solcher Quantität sowohl den Alkali- als den Salzgehalt der Hühnereiweisslösung nicht unbedeutend. Der

[1] S. 173.
[2] L. c. II, S. 308—310 und 315.
[3] S. 172, 173.

Alkaligehalt von Hühnereiweiss, das nicht ganz frisch gelegten Eiern entstammt, ist ohnehin schon von vorneherein geringer als der des frischen Tataeiweisses,[1] und nun wird er durch die Verdünnung noch weiter herabgesetzt, bei 20% Wasserzusatz um $^1/_6$.

Die Bestimmungen des Salzgehaltes zeigten beim Hühner-, wie beim Tataeiweisse nicht unbedeutende Schwankungen, differiren aber im Mittel nicht wesentlich. Und auch der Salzgehalt des Hühnereiweisses wird durch die Verdünnung erniedrigt, bei 20% Wasserzusatz wieder um $^1/_6$.

Es eignet sich also, wie man sieht, die einfache Verdünnung des Hühnereiweisses mit Wasser nicht, um dasselbe in eine bezüglich Concentration, Salz- und Alkaligehalt mit dem Tataeiweisse analoge Lösung zu bringen. Man muss dabei anders vorgehen. Zu den Versuchen, die ich in dieser Richtung angestellt habe, standen mir keine ganz frisch gelegten Hühnereier zur Verfügung. Ich nehme daher den Gehalt des Eiweisses an festen Bestandtheilen nach Tarchanoff's Bestimmungen[2] zu 12·5 bis 14% an. Ein Wasserzusatz von 25—40% würde solches Eiweiss auf den Wassergehalt des Tataeiweisses von etwa 10% bringen. Um aber den Alkaligehalt nicht wesentlich zu verändern, verwendete ich zur Verdünnung anstatt des Wassers eine Lösung von Ätzkali, entsprechend dem aus Tarchanoff's Bestimmungen[3] berechneten mittleren Alkaligehalte von 0·892% Ätzkali. Aber auch den Salzgehalt konnte ich in Hinblick auf die obigen Erwägungen nicht unberücksichtigt lassen. Dieser wird von Lehmann im Hühnereiweisse zu 0·66% im Mittel angenommen. Ich habe in einer Reihe von Versuchen der Verdünnungsflüssigkeit auch noch diesen Salzzusatz in Form von Chlornatrium gegeben, der jedenfalls als Neutralsalzzusatz zu gross war, aber nur zu Ungunsten meines Zieles: der Darstellung durchsichtigerer Coagula beim Erhitzen der Hühnereiweisslösungen.

Die zwei Versuchsreihen, welche ich nun anführe, sind einer grossen Zahl ähnlicher und verschieden abgeänderter entnommen; sie werden gestatten, zum Schlusse einige Bemerkungen zu der von Tarchanoff angenommenen Verschiedenheit der beiden

[1] Vergl. l. c. II, S. 332 und I, S. 481.
[2] L. c. II, S. 309.
[3] L. c. S. 334, Vers. 11—14.

„Grundeiweissstoffe" im Hühner- und im Nesthockereiweisse zu machen.

Versuch 1.

In zwei Reihen von Eprouvetten wurden je 5 *cm*³ colirten Hühnereiweisses versetzt mit:

Reihe I, circa 40% Zusatz:
1. je 2 *cm*³ Wasser,
2. je 2 *cm*³ 0·89%iger Ätzkalilösung,
3. je 2 *cm*³ einer Lösung von 0·89% Ätzkali und 0·66% Chlornatrium,

Reihe II, circa 30% Zusatz: 1., 2., 3. je 1·5 *cm*³, wie oben.

Nach sehr gutem — etwas schwierigen — Mischen im kochenden Wasserbade nicht zu plötzlich zum Erstarren gebracht. — Die Nummern 1 zeigen bald die weisse, gewöhnliche Eiweissfällung und erstarren schliesslich zu einer noch ziemlich festen, weissen, nur schwach durchscheinenden Masse in der Eprouvette. — Die Nummern 2 erstarren gut durchscheinend, schwach opalisirend, Reihe I durchsichtiger, Reihe II fester, sehr ähnlich dem Tataeiweisse. — Die Nummern 3 erstarren fester, mehr opalisirend als 2, Reihe II schon stark weisslich; Reihe I fester, stärker opalisirend als Nummer 2 derselben Reihe, dem Tataeiweisse am ähnlichsten.

Versuch 2.

In 3 Reihen von Eprouvetten wurden je 5 *cm*³ colirten Hühnereiweisses versetzt mit:

Reihe	einer Lösung von 0·89% Ätzkali und	*cm*³: = circa %	2 / 40	1·75 / 35	1·5 / 30	1·25 / 25	1 / 20	0·75 / 15
I	0·66% Chlornatrium	Nummern						
II	0·33% Chlornatrium		1	2	3	4	5	6
III	0·00% Chlornatrium							

Zum Erstarren gebracht, wie im vorigen Versuche.

Reihe III durchscheinender als II, diese mehr als I. — Reihe II, 1—3 recht schön durchsichtig, etwas opalisirend, wie Kibitz- oder Krähenei weiss, recht fest, besonders schön Nr. 1. — II, 4—6 abnehmend immer weniger durchscheinend, recht fest. Reihe I: Sämmtliche Nummern etwas weniger durchscheinend, aber etwas fester als die gleichen der Reihe II; Reihe III: Sämmtliche Nummern durchscheinender, aber weniger fest als die gleichen der Reihe II.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass man bei rationeller, d. h. auch den relativen Alkali- und Salzgehalt — insbesondere den ersteren — berücksichtigenden Verdünnung des Hühnereiweisses bis zu einem Wassergehalte, der dem des Tataeiweisses ungefähr gleichkommt, ebenfalls, und zwar in allmäligem Übergange zu solchen Eiweisslösungen gelangen kann, welche beim Kochen mehr minder durchscheinende, dem Coagulum des Tataeiweisses ähnliche Gallerten bilden. Wir müssen aus diesen Versuchen — entgegen Tarchanoff — schliessen, dass es vor Allem der verschiedene Wasser- und relative Alkali- und Salzgehalt ist, der den Unterschied von Hühner- und Nesthockereiweiss in Bezug auf das undurchsichtige oder durchsichtige Erstarren bedingt.

Ich bin der Ansicht, dass ebensowenig ein Recht besteht, von der Verschiedenheit zweier Körper zu sprechen, so lange diese Verschiedenheit nicht nothwendigerweise angenommen werden muss, als man berechtigt ist, zwei Körper als identisch zu erklären, so lange diese Identität nicht nothwendigerweise angenommen werden muss.

Für das durchsichtig erstarrte Blutserum und für das durchsichtig erstarrte Hühnereiweiss von Tarchanoff glaube ich den Nachweis erbracht zu haben, dass bei der Herstellung derselben das native Eiweiss ebenso in fällbares Eiweiss übergeht, wie bei der Herstellung des Lieberkühn'schen Alkalialbuminates; für das Hühner- und das Tataeiweiss hat sich aber ergeben, dass die Verschiedenheiten derselben sich zunächst in ausreichender Weise durch ihren verschiedenen Wasser- und Alkaligehalt erklären lassen.

Ein Beitrag zur Lehre vom Verhalten der Kern- zur Zellsubstanz während der Mitose

von

Dr. **Hermann Franz Müller.**

Aus dem physiologischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Mit 1 Tafel.)

Eine der wichtigsten Fragen der (indirecten) mitotischen Zelltheilung, das Verhältniss des Kernes zum Zellleib während der Kernmetamorphose, ist noch nicht ihrer endgiltigen Lösung zugeführt. Nach der Ansicht der einen Forscher, für die Strassburger, Flemming, Tangl u. A. anzuführen sind, wird die während der Kernruhe vorhandene Scheidung der Substanzen des Zellkernes von denen des Zellleibes während der Vorgänge im Kerne aufgegeben, nach der Ansicht der anderen Forscher, deren Vertreter hauptsächlich Pfitzner ist, ist der Zellkern stets, auch während seiner Metamorphose, von dem Zellleib abgeschlossen. Das Strittige der Frage liegt darin, ob Kern und Zellleib während der indirecten Zelltheilung in gleicher Weise wie während der Kernruhe getrennt sind, oder ob während der mitotischen Veränderungen eine Vermischung von Substanzen des Kernes mit denen des Zellkörpers also stattfindet, dass die Bewegungen der chromatischen Kerntheilungsfigur innerhalb von Zellsubstanzen ablaufen, welche vor der Kinese des Kernes von diesem getrennt waren.

Die grosse Wichtigkeit der in Rede stehenden Frage wurde bereits im Beginne der Studien über Zelltheilung erfasst, wenn

sie auch erst durch die Arbeiten Pfitzner's[1] und Tangl's[2] in den Vordergrund gerückt wurde.

Flemming beschrieb Bilder, nach welchen nach dem Untergang der Kernmembran Zellsubstanz und Kernsaft sich zu vermischen scheinen.[3] Dem gegenüber behauptet Pfitzner[4] auf Grundlage einer besonders ersonnenen Methodik, welche die gleichzeitige Darstellung der Kerngrundsubstanz und der chromatischen Kerntheilungsfigur während der Metamorphose der Zelle ermöglichen sollte, dass die Mitokinese des Kernes, nur innerhalb von Substanzen des Kernes, welcher seine „vollständige Selbstständigkeit und Geschlossenheit“ bewahrt, sich abspielt, so dass nie Substanzen des Zellkörpers eingreifen. Tangl[5] kam aber unter Flemming's Leitung wieder zu wesentlich anderen Ergebnissen. Er richtet seinen Angriff zunächst gegen die Methode Pfitzner's, welche nicht erlaube, über den Gegenstand giltige Beobachtungen zu machen und führt nach sorgfältigen Versuchsreihen in überzeugender Weise aus, dass die Pfitzner'sche Lehre auf unrichtig gedeuteten Beobachtungen beruhe. So schien eine befriedigende Lösung der Frage erreicht worden zu sein, bis Waldeyer[6], gestützt auf eigene mit Sattler ausgeführte Untersuchungen, sich wieder zu Gunsten der Lehre von Pfitzner aussprach.

Sattler[7] und Waldeyer, welche unter Anwendung des Lapisstiftes versilberte Hornhäute auf Kerntheilungen untersuchten, wollen aus der Vergleichung der Silberbilder der in

---

[1] W. Pfitzner, Zur morphologischen Bedeutung des Zellkernes. Morphol. Jahrb. XI, 1886, S. 54 ff.

[2] F. Tangl, Über das Verhältniss zwischen Zellkörper und Kern während der mitotischen Theilung. Arch. f. mikr. Anat. XXX., 1887, S. 529 ff.

[3] W. Flemming: Zellsubstanz, Kern und Zelltheilung. Leipzig 1882, S. 208.

[4] W. Pfitzner, a. a. O.

[5] F. Tangl, a. a. O.

[6] W. Waldeyer, Über Karyokinese. Deutsche medic. Wochenschrift. XII., 1886, S. 1, 22, 39, 54; über Karyokinese und ihre Beziehungen zu den Befruchtungsvorgängen. Arch. f. mikr. Anat. Bd. XXXII, 1888, S. 1 ff.

[7] E. Sattler, Die Verwendung des Lapisstiftes zur Untersuchung der Epithelien. Arch. f. mikr. Anat. 1882, Bd. XXI, S. 672 ff.

Theilung begriffenen Kerne mit tingirten solchen Kernen schliessen, dass die achromatische Kernsubstanz stets um die chromatischen Schleifen erhalten bleibt. Und nach Waldeyer hat Pfitzner in seiner bereits angeführten Arbeit den Beweis für diese Anschauung zu erbringen gesucht. Auf die Resultate Pfitzner's hin und seine mit Sattler gewonnenen, machte Waldeyer auch den Ausspruch, dass man die Grenzen zwischen directer und indirecter Kerntheilung fallen lassen solle, wie es bereits Pfitzner vorschlug. Gegen die Pfitzner'sche Anschauung hat aber Török[1] in einer aus dem Laboratorium von Flemming hervorgegangenen Arbeit wieder Einsprache erhoben, ohne indess, wie es scheint, zwingende Belege zu erbringen; dagegen haben Untersuchungen an pflanzlichem Materiale E. Zacharias[2] veranlasst, der Lehre Pfitzner's betreffend die Selbstständigkeit des Kernes, sich anzuschliessen.[3]

Im Stadium der Ruhe der Zelle ist der Kern jedenfalls vollkommen abgeschlossen gegenüber dem Zellkörper. Es findet sich eine scharfe Trennung der Substanzen des Zellkörpers von denen des Zellkernes, so dass sowohl substanziell wie morphologisch eine Sonderung des Kernes von dem Zellkörper besteht. Es braucht hier nur an die chemischen Reactionen erinnert zu werden[4], sowie an die Anwesenheit der Kernmembran, sei es einer chromatischen oder achromatischen.

Es ist dabei natürlich nicht ausgeschlossen, dass Zellsubstanz und Zellkern von einer Flüssigkeit durchtränkt sind, die Eiweissstoffe, Salze u. dgl. gelöst enthält, und dass diese Durchsaftung eine gewisse Continuität darbietet, wobei jedoch die lebendigen Beziehungen der festen Theile des Kernes und der Zellsubstanz

---

[1] L. Török, Die Theilung des rothen Blutzellen bei Amphibien. Arch. f. mikr. Anat. Bd. XXXII, 1888, S. 603 ff.

[2] E. Zacharias, Über das Verhältniss der Zellprotoplasma zum Zellkern während der Kerntheilung. Ber. d. deutschen botan. Ges. Bd. V, Berlin 1887, Protokoll d. 5. Gen. Vers. d. d. bot. Ges. S. LV; über Kern- und Zelltheilung. Botan. Zeitung. 46. Jahrg. 1888, Nr. 3, S. 32, 51; S. 446.

[3] Ausführlichere Lit. Angaben s. bei W. Waldeyer, Arch. f. mikr. An. Bd. XXXII.

[4] W. Flemming, Zellsubstanz, Kern- und Zelltheilung. S. 86 ff.

zu der durchtränkenden Flüssigkeit nicht ausser Acht gelassen werden dürfen.[1]

Auf diesem Wege ist es dann auch möglich und sehr wahrscheinlich, dass Substanzen aus dem Zellleibe in den Kern gelangen und in Kernsubstanz umgewandelt werden. Derartige Erfahrungen haben Flemming[2] und Pfitzner[3] verzeichnet und vielleicht kann auch auf die Angaben von Stricker[4] verwiesen werden, der Grössenänderungen der Kerne der Leukocyten beschrieben hat, bei welchen man an Aufnahme und Abgabe von Nähr- oder Zerfallsmateriale zwichen Kern- und Zellsubstanz denken muss.

Aber bei allen diesen Vorgängen bleiben Kern- und Zellsubstanz morphologisch gegen einander abgegrenzt und dringt das Zellprotoplasma nicht als solches in den Kern ein.

Bei der Frage, welche wir im Eingange uns gestellt haben, handelt es sich aber eben darum, ob bei der Kernmetamorphose während der Mitose des Kernes die strenge Scheidung zwischen Kern- und Zellsubstanz in der Weise aufgehoben wird, dass Zellsubstanz als solche in den Kern eindringend unter gleichzeitiger Vermischung mit der Kerngrundsubstanz bis zu den chromatischen Schleifen hingelangt, so dass die Umordnung der letzteren in der Zellsubstanz selbst vor sich geht.

Einer einigermassen sicheren Lösung dieser Frage könnte man näher treten, wenn es gelingen würde, einen Bestandtheil, welcher nur der Zellsubstanz eigen ist und welcher während der Kernruhe absolut sicher im Kerne fehlt, während der Kinese des Kernes in der Umgebung der chromatischen Schleifen in dem Raume nachzuweisen, welchen die nach Pfitzner vollständig abgegrenzte Kerngrundsubstanz einnehmen sollte.

Ein Object, welches in vollendeter Weise solche Verhältnisse bietet, dass eine Substanz, welche während der Ruhe von dem Kern absolut sicher ausgeschlossen ist, aber während der

---

[1] Vergl. W. Pfitzner, Zur morphol. Bedeutung des Zellkernes. A. a. O. S. 61.

[2] W. Flemming, s. Arch. f. mikr. Anat. Bd. XX, S. 75.

[3] W. Pfitzner, Arch. f. mikr. Anat. Bd. XXII, S. 634, 651.

[4] S. Stricker, Beobachtungen über die Entstehung des Zellkernes. Wiener akad. Sitz. Ber. Bd. 76, III. Abth. 1877, S. 7 ff.

Mitose unmittelbar an die chromatische Kernfigur reicht, liegt in den haemoglobinhältigen Blutzellen[1] vor. Dieselben enthalten in ihrem Zellleib, dem Paraplasma (v. Kupffer's) Haemoglobin, welches sowohl in der Kernruhe als während der Kernmetamorphose durch seine Farbe leicht und absolut sicher nachgewiesen werden kann. Ist Paraplasma, welches dem Kerne während der Ruhe sicher fehlt, während der Mitose unmittelbar an der Kernfigur nachzuweisen, so wäre es für die mitotischen Blutzellen wenigstens entschieden, dass eine Vermischung von Paraplasma mit Kernsaft stattfindet. Eine Verallgemeinerung auf andere mitotische Zellen erschiene dann zum mindesten nicht gewagt.

Als Object der Untersuchung bedient man sich am besten der haemoglobinhältigen Blutzellen der Milz vom Triton. Der Nachweis gelingt mir aber ebenso an den zwar um vieles kleineren Zellen der Säugethiere (im Knochenmark, Milz, Lymphdrüsen, leukaemischem Blute).

Meine Untersuchung umfasste Schnitt- und Trockenpräparate. Für die ersteren dienen Milzstücke vom Triton, welche einen oder zwei Tage in Flemming'schem Gemisch fixirt, gut ausgewaschen, einige Tage nachgehärtet und in Paraffin oder Celloidin eingebettet werden. Dünne Schnitte werden in der bekannten Weise

---

[1] Es ist absichtlich vermieden worden, „rothe Blutkörperchen" zu sagen. Nach den Untersuchungen von Löwit und Denys scheint es doch sehr fraglich, ob fertige rothe Blutzellen (mit Kern wie jene der Amphibien), wie sie im circulirenden Blute vorkommen, überhaupt noch die Fähigkeit der Theilung besitzen. Die sich theilenden haemoglobinhältigen Blutzellen entstehen vermuthlich aus farblosen Vorstufen (Erythroblasten Löwit's), die in jedem Stadium ihrer Theilung Haemoglobin aufnehmen können, resp. ihren Tochterzellen, die neuerdings in Theilung treten. (Das Nähere siehe bei Löwit: Über die Bildung rother und weisser Blutkörperchen. Wien. Akad. Sitz.-Ber. 88. Bd., III. Abth. Oct. Heft 1883; Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen. Ebenda, 92. Bd., III. Abth., Juni-Heft 1885; Die Umwandlung der Erythroblasten in rothe Blutkörperchen. Ebenda, Bd. 95, III. Abth., März-Heft, 1887; Beitrag zur Lehre von der Leukaemie, Bd. 95, III. Abth., Mai-Heft 1887. — J. Denys: Sur la structure de la moelle des os et la genèse du sang chez les oiseaux. La Cellule, recueil de embryologie et d'histologie générale. Publ. par Carnoy, I. IV., pag. 199. — H. F. Müller: Zur Frage der Blutbildung. Wiener akad. Sitz.-Ber., Bd. 98, III. Abth., Juni-Heft 1889. — Dagegen: J. Bizzozero: Neue Untersuchungen über den Bau des Knochenmarks bei den Vögeln. Arch f. mikr. An. 1890.

mit Safranin gefärbt. An solchen Schnitten ist das Haemoglobin an seiner Farbe gut kenntlich und ist es so möglich, den Ort des Haemoglobins während der Mitose festzustellen.

Die Trockenpräparate gestatten gleichfalls in ausgezeichneter Weise sich über den Ort des Blutfarbestoffs zu unterrichten. Das nachfolgend angegebene Färbeverfahren gibt besonders gute Resultate. Und ich muss bemerken, dass Trockenpräparate[1] für unsere Frage noch eine besondere Wichtigkeit haben, weil hier der für Schnittpräparate allenfalls zu berücksichtigende Einwand, Haemoglobin diffundire erst unter dem Einfluss der angewandten Fixirungs- und Färbeflüssigkeiten in den Bereich des metamorphosirten Kerns, vollkommen wegfällt.

Die zwei Stunden auf 115° Celsius erhitzten Trockenpräparate kommen auf 12—24 Stunden in eine conc. wässrige Lösung von Pikrinsäure, werden in Wasser kurz abgespült und dann in conc. Ammoniak- oder Alaun-Carmin gefärbt. Die Färbung ist in 1—2 Tagen erreicht; die Färbung kann auch mit Haematoxylin von Boehmer oder Delafield, verdünnter oder starker Lösung, in welcher die Färbung in wenigen Minuten erreicht ist, erzielt werden. Hierauf werden die Präparate abgespült, nach Haematoxylinfärbung eventuell noch mit schwachem Salzsäurealkohol etwas ausgezogen, luftgetrocknet und montirt. An solchen Präparaten ist das Haemoglobin, welches durch das Erhitzen an Ort und Stelle fixirt wurde, mithin auch an den mitotischen Blutzellen nicht erst durch Diffusion in die Kerne gelangt ist, an seiner hervorstechenden gelben Färbung leicht und sicher kenntlich.

Es ist sehr bemerkenswerth für die Kritik unserer Methode, dass die farblosen Blutzellen dabei in ihrer Zellsubstanz völlig ungefärbt bleiben, wie in Fig. 4 und 5 zu sehen ist.

An den Fig. 4 und 5 habe ich auch, worauf ich besonders aufmerksam mache, die von Flemming und kürzlich auch von mir auf Grund anderer Färbemethoden beschriebene Structur der Leucocytenkerne so darzustellen gesucht, wie man sie nach der neuen Behandlungsweise zu sehen bekommt. Es werden dadurch die früheren Angaben vollständig bestätiget.

[1] M. Löwit: Über die Bildung rother und weisser Blutkörperchen. Wien. akad. Sitzungsber., Bd. 87, III. Abth., 1883, S. 359.

Die übrigen Bilder der Tafel bringen dagegen die haemoglobinhältigen Zellen aus Pikrinsäuse-Carmin-Präparaten. Betrachten wir zuerst die entwickelten Erythrocyten mit ihrem ruhenden Kerne, die ja von manchen Forschern noch für theilungsfähig gehalten werden, so ergibt sich das Fehlen des rothen Blutfarbestoffes in dem Kerne Fig. 1. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt der Kern der „Jugendformen" rother Blutkörperchen (Flemming[1], Eberth[2]), welche sich sehr wahrscheinlich noch wirklich theilen können. Ferner finden wir auch bei den aus der karyokinetischen Reihe bei der Entwicklung der Erythrocyten hervorgegangenen haemoglobinhältigen Tochterzellen Fig. 2, welche wieder in Theilung übergehen können[3] und endlich bei den Formen der Blutzellen[4], welche grosse, deutliche Knäuelstructur zeigende Kerne besitzen, Fig. 3, die Kerne durchaus frei von rothem Blutfarbestoffe.

Ganz anders aber stellen sich die mitotischen haemoglobinhältigen Blutzellen (Fig. 6 und 7) nach dem Verlassen der Knäuelform dar.

Bereits im Stadium des segmentirten Knäuels, einer Form, an welcher wir auch das Schwinden der Kernmembran beobachten, finden wir Paraplasma (Haemoglobin) unmittelbar an den Chromosomen, also an einer Stelle, welche während der Kernruhe und während der Knäuelstadien vom farblosen Kernsaft eingenommen war.[5] Der Blutfarbestoff zieht bis gegen das Centrum der Zelle hinein; ob er im ganzen Kern vertheilt ist, kann, sobald er gegen die Kernmitte sehr verdünnt ist, nicht immer sicher entschieden werden. Weiterhin ist er aber auch in den innersten Partien der mitotischen Zelle kenntlich (Fig. 6 und 7). .

Wichtig werden wieder jene Phasen, in welchen das Paraplasma den Kern wieder verlässt, so dass wir in den Tochter-

---

[1] W. Flemming, Archiv. f. mikrosc. Anat. Bd. XVI, S. 311.

[2] C. J. Eberth, Über die Vermehrung der rothen Blutkörper. Nach Untersuchung von Dr. W. Aly, Fortschritt. der Medicin C. Friedländer, III, S. 9, 1885, Nr. 1, S. 1.

[3] H. F. Müller, Zur Frage der Blutbildung a. a. o. Taf. II, Fig. 2 und 3.

[4] H. F. Müller a. a. O.

[5] Vergl. H. F. Müller: Zur Frage der Blutbildung. a. a. o. Taf. II, Fig. 1, 2, 3, 4.

kernen die Differenzirung in chromatische und achromatische Kernsubstanz wieder vorfinden.

Im Stadium der Tochtersterne findet sich noch deutlich Haemoglobin um den einzelnen Schleifen und wir finden keine deutliche Abgrenzung des Kerns gegenüber dem Zellleib[1], resp. keine Trennung von Kernsaft und Paraplasma (Fig. 7). Sobald jedoch die Kernfigur das Stadium der Knäuelform der Tochterkerne erreicht hat, findet sich eine vollkommen scharfe Grenze zwischen dem farblosen Kernsaft und dem Paraplasma. Es ist dies jene Phase, in welcher wir auch die optische Scheidung durch das Auftreten der Kernmembran noch besonders verdeutlicht finden.[2] Das gleiche Verhältniss findet sich auch an der folgenden Phase, der endgiltigen Theilung der Tochterzellen.

Wenn wir also den Ablauf der an den mitotischen farbstoffhältigen Blutzellen sichtbaren Erscheinungen verfolgen, so ergeben sich einige Thatsachen, welche auf die während des Activwerdens in diesen Zellen sich abspielenden Vorgänge ein besonderes Licht werfen.

Wir sehen mit dem Aufgeben der allgemeinen Kernform, wobei die optische Grenze zwischen Kern- und Zellkörper verschwindet, Substanzen des Zellleibes sich mit solchen des Kerns vermischen, indem wir während der Kernmetamorphose einen Bestandtheil des Zellkörpers, Haemoglobin, innerhalb des Raumes finden, welcher während der Ruhe der Zelle nur von den Substanzen des Kerns eingenommen war.

Mit dieser Beobachtung ist die Richtigkeit des von Flemming und Tangl vertretenen Satzes, dass während der mitotischen Theilung die Substanzen des Zellkörpers sich mit denen des Kernes vermischen, gesichert, wenigstens für die Blutzellen.

Wir sehen an unseren Zellen aber ferner an den sich bildenden Tochterkernen, mit dem Sichtbarwerden der achromatischen

---

[1] Vergl. M. Löwit: Über die Bildung rother und weisser Blutkörperchen a. a. O. Taf. I, Fig. 24—30; L. Török: a. a. O. Taf. 23, Fig. 13—18; H. F. Müller: a. a. O. Taf. II, Fig. 13, Taf. III, Fig. 14, 15, Taf. IV, Fig. 12.

[2] S. L. Török: a. a. O. S. 611, Taf. 23, Fig. 20 und H. F. Müller: a. a. O. Taf. II, Fig. 14, 15.

Kernmembran das Paraplasma den Kern wieder verlassen und die Substanzen, die sich nach dem Untergang der Kernmembran vermischen, wieder vollkommen sich entmischen.

Die an mitotischen haemoglobinhältigen Blutzellen gewonnenen Erfahrungen drängen zu einer ganz bestimmten Auffassung über das Verhältniss zwischen Kern und Zellkörper während der Mitose. Während der Metamorphose der Zelle, welche bekanntlich nicht bloss auf die Bewegungen der Kernfigur sich reducirt, sondern auch eine gleichzeitige chemische Umwandlung des Zellkörpers involvirt[1], sind zwei Phasen zu unterscheiden. Während der ersten wird die scharfe Scheidung von Zellkörper und Kern, wie sie während der Kernruhe und der Knäuelstadien besteht, aufgegeben und es kommt bis zur Vermischung von Substanzen des Zellleibes und des Kerns, während der zweiten findet wieder eine allmählige Entmischung von Kern- und Zellsubstanz statt und diese führt zur Ausbildung der ruhenden Tochterkerne.

Dass dieses bemerkenswerthe Verhalten der Zellsubstanz zum Kern während der Mitose nicht bloss für die haemoglobinhältigen Blutzellen giltig ist, darf auch aus den Beobachtungen an activen Pigmentzellen erschlossen werden. Während nach den Erfahrungen von Zimmermann[2] in Knäuel ebensowenig wie im ruhenden Kern von Pigmentzellen eine Spur von Pigment wahrzunehmen ist, sieht man während des Monasters regelmässig Pigmentkörnchen in nicht unbeträchtlicher Menge zwischen den Chromatinschleifen auftreten. Das Dispirem hingegen und das Tochterkernpaar sind wieder vollständig frei von Pigment. Es besteht somit bezüglich der in Rede stehenden Frage eine bemerkenswerthe Übereinstimmung zwischen den haemoglobinhältigen Blutzellen und den Pigmentzellen. Die Beobachtung der haemoglobinhältigen Blutzellen thut auf's Sicherste dar, dass nach dem Untergang der Kernmembran während der Kernmetamorphose Substanzen des Zellkörpers als solche in den

---

[1] W. Flemming: Zellsubstanz, Kern- und Zelltheilung. S. 506 ff.; Vergl. W. Pfitzner: Morphol. Jahrbüch XI, 1886, S. 68; F. Tangl: a. a. O. S. 540; L. Török: a. a. O. S. 609; H. F. Müller: a. a. O.

[2] K. W. Zimmermann: Über die Theilung der Pigmentzellen, speciell der verästelten intraepithelialen. Arch. f. mikr. Anat., Bd. 36, 1890, S. 404 ff.

Kern eindringen. In dieser Vereinigung von Paraplasma mit Kernsaft ein für das Wesen der Mitose untergeordnetes Moment zu erblicken, geht nicht an, weil wir bei der Ausbildung der Tochterkerne dieselben Substanzen, welche nach dem Schwinden der Kernmembran sich vollkommen vermischten, unter Herstellung der Kernmembran sich wieder vollkommen entmischen sehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass darin, dass während der Kernmetamorphose Zellsubstanz und Zellkern in innigere Beziehungen treten und letzterer nicht in dem Maasse vom Zellkörper getrennt bleibt, wie während der Kernruhe, auch ein wesentliches Moment der indirecten Zelltheilung zu suchen ist.

Erklärung der Abbildungen.

Fig. 1. Fertiges rothes Blutkörperchen (Erythrocyt), Kern völlig frei von Haemoglobin.

Fig. 2. Haemoglobinhältige Tochterzelle, Kern völlig frei von Haemoglobin.

Fig. 3. Lockeres Knäuelstadium; Zellsubstanz haemoglobinhältig, Kern frei von Haemoglobin.

Fig. 4 und 5. Leukocyten Fig. 4 einkernig, Fig. 5 polymorph kernig.

Fig. 6 und 7. Mitotische haemoglobinhältige Blutzellen. Fig. 6 Kranzform, Fig. 7 Tochtersterne. Das Haemoglobin reicht bis zu den chromatischen Schleifen.

Sämmtliche Bilder aus dem Milzsaft vom Triton, Trockenpräparate, Pikrinsäure, Carmin.


Fig. 1
Fig. 3
Fig. 2
Fig. 4
Fig. 5
Fig. 6
Fig. 7

Die Anhangsgebilde des menschlichen Hodens und Nebenhodens

von

Prof. C. Toldt,
w. M. k. Akad.

(Mit 2 Tafeln.)

I. Theil.

Die Hydatiden des Hodens und Nebenhodens.

Die Anhangsgebilde des Hodens und Nebenhodens — unter dieser Bezeichnung kann man die Hydatiden, die Paradidymis und die Vasa aberrantia zusammenfassen — sind schon vielfach Gegenstand der Untersuchung und der Erörterung gewesen. Der Ort ihres Vorkommens, die Wandelbarkeit ihrer Form und Erscheinung, sowie der Mangel einer nachweisbaren Verrichtung, zum Theile wohl auch thatsächliche Befunde haben mehr und mehr die Anschauung gefestiget, dass sie Überreste der primitiven Anlagen der Geschlechtswerkzeuge, des Müller'schen Ganges und der Canälchen des Wolff'schen Körpers seien. Es wird aber kaum einem Fachgenossen entgangen sein, dass selbst noch in der neuesten Literatur eine gewisse Unklarheit und Unsicherheit der Auffassung dieser Gebilde besteht und die mannigfachsten Abweichungen, selbst Widersprüche in der Darstellung obwalten; ja sogar hinsichtlich des Thatsächlichen machen sich empfindliche Lücken bemerkbar. Es erschien mir daher geboten, alle diese Gebilde einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, und zwar sowohl mit Rücksicht auf ihre anatomischen Eigenschaften bei erwachsenen Personen, als auch in Bezug auf ihre Heranbildung von den frühesten Stufen des embryonalen Lebens an.

Wegen der überaus wechselhaften Ausbildung der Formen war die Heranziehung eines grossen Untersuchungs-Materiales erforderlich. Abgesehen von gelegentlichen Beobachtungen habe ich 105 Hoden von erwachsenen Menschen, 54 aus dem embryonalen Zustand und von neugeborenen Kindern und endlich 38 aus verschiedenen Stufen des Kindesalters einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Methode bestand, abgesehen von der genauen Aufnahme des äusseren Befundes, einmal in der sorgfältigen und vollständigen Präparation des Nebenhodens. Dieselbe wurde zuerst unter 0·7%iger Kochsalzlösung bis zur Bloslegung des ganzen Canälchen-Systems mittelst feiner Scheeren, Pinzetten und Sonden durchgeführt. Dann kam das Präparat in eine Mischung von 1 Th. Wasser und 2 Th. Alkohol, welcher 10—20 Tropfen concentrirter Essigsäure zugesetzt worden waren. Nach ein- oder mehrtägigem Verweilen in dieser Flüssigkeit wurde das Object unter Wasser bis zur vollkommenen Isolirung der Canälchen des Nebenhodens weiter bearbeitet. Ich bemerke hierzu besonders, dass diese Präparation unter fortwährender Controle durch das Mikroskop erfolgte, dass alle Theilchen, welche mit freiem Auge nicht ganz sicher zu deuten und zu erkennen waren, sofort auf mikroskopischem Wege geprüft wurden.

In vielen Fällen wurde zur Vermehrung der Durchsichtigkeit des Bindegewebes ein Zusatz von Glycerin verwendet. Eine andere Anzahl von Objecten, insbesondere embryonale Nebenhoden und abgelöste Hydatiden, wurde nach vorausgegangener Härtung in Müller'scher Flüssigkeit oder Alkohol und Einbettung in Celloidin durch das Mikrotom in Schnittserien zerlegt und behufs der mikroskopischen Untersuchung mit geeigneten Färbemitteln behandelt.[1] Sehr kleine Objecte wurden auch im Ganzen gefärbt und durch Aufhellung in Origanum-Öl zur Untersuchung bei schwachen Vergrösserungen geeignet gemacht.

Man kann es mir vielleicht zum Vorwurf machen, dass ich meine Untersuchungen auf den Menschen beschränkt habe und allen Vergleichungen mit einschlägigen Bildungen an der weib-

[1] In dieser zeitraubenden Arbeit bin ich durch Herrn Med. Stud. Armin Tschermak bestens unterstützt worden.

lichen Geschlechtsdrüse aus dem Wege gegangen bin. Ich that dies absichtlich, da ich vorerst den Bildungsvorgang der fraglichen Theile beim Manne kennen lernen wollte, ohne durch den Eindruck vorzeitiger Analogisirungen beirrt zu werden.

Die Bearbeitung der Anhangsgebilde der weiblichen Geschlechtsdrüse gedenke ich demnächst folgen zu lassen.

Die ungestielte Hydatide.

Die Unterscheidung der am Hoden und Nebenhoden vorkommenden sogenannten Hydatiden in ungestielte und gestielte rührt von Luschka [1] her. Er hat den Sitz, die Form, die Verbindung, überhaupt die äussere Beschaffenheit der beiden Arten der Hydatiden so klar beschrieben, dass kein Zweifel bestehen kann, was damit gemeint war. Schon früher aber hatte Kobelt [2] die ungestielte Hydatide (im Sinne Luschka's) zum Gegenstande der Bearbeitung gemacht und sie als „gestielte, sogenannte Morgagni'sche Hydatide" bezeichnet, ohne jedoch, wie es scheint, das Beiwort „gestielt" als Terminus technicus zu betrachten. Immerhin aber ist dieser Umstand zu einer Quelle wiederholter Verwechslungen geworden, als deren erstes Opfer Luschka selbst erscheint, insoferne, als er die richtige Anschauung Kobelt's über die Herkunft dieser Hydatide irrthümlich auf die von ihm selbst als gestielt bezeichnete, andere Art der Hydatiden übertrug.

Die Bezeichnung Morgagni'sche Hydatide nur auf die ungestielte Hydatide Luschka's zu beziehen, ist nicht gerechtfertiget, da Morgagni [3] beide Arten der Hydatiden gekannt und beschrieben, ja sogar in ähnlichem Sinne gedeutet hat. Luschka's ungestielte Hydatide nannte er u. A.: parvam, subrubram (rubellam), mollem excrescentiam, ex albuginea exstantem, und sagte von ihr, dass sie ihm als das Anzeichen

---

[1] H. Luschka, Die Appendicualargebilde des Hodens, Virchow's Archiv, 6. Bd. (1854), S. 310. — Man vergleiche auch desselben Autors Handbuch der Anatomie des Menschen, II. Bd., 2. Abth. (1864), S. 252.

[2] G. L. Kobelt, Der Nebeneierstock des Weibes, Heidelberg 1857, S. 11.

[3] J. B. Morgagni, De sedibus et causis morborum per anatomen indagatis Libri quinque. Edit. Lips. Epistola XLIII, Artic. 24, 27, 28, 29 und 30.

einer vor Kurzem geplatzten Hydatide erscheine (hydatidis non ita pridem disruptae indicium). An anderer Stelle nennt er diesen Auswuchs in demselben Sinne: hydatidem recens disruptam exiguam. Ausser diesen Excrescentiae beschreibt Morgagni die gestielten Hydatiden Luschka's unter der Bezeichnung: corpuscula subrotunda, welche auf der Höhe des Nebenhodens (ad summum epididymidis) ihren Sitz haben, und von welchen er annimmt, dass sie „quaedam vel plura vetustarum hydatidum esse vestigia“. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass Morgagni beide Formen der Hydatiden gekannt und hinsichtlich ihrer Deutung nur insoferne einen Unterschied gemacht hat, als er die einen für jüngere, die anderen für ältere Reste geplatzter Hydatiden ansah.

Die ungestielte Hydatide sitzt in den weitaus meisten Fällen dem oberen Pol des Hodens auf und könnte daher von diesem Gesichtspunkte aus als die Hydatide des Hodens — oder besser, nach französischem Muster, als Appendix testicularis — bezeichnet werden, im Gegensatze zu den gestielten Hydatiden des Nebenhodens, welche dann den Namen Appendices epidydimidis erhalten könnten. Gleichwohl möchte ich den Gebrauch dieser Bezeichnungen erst von einer allgemeinen Verständigung abhängig gemacht wissen, weil sich gegen sie immerhin Einwendungen erheben lassen.

Die ungestielte Hydatide entwickelt sich nämlich ganz unabhängig vom Hoden und gewinnt erst secundär an ihn den Anschluss; überdies steht sie manchmal nicht allein mit dem Hoden, sondern auch zugleich mit dem Nebenhoden in Verbindung, ja in einzelnen Fällen kommt ihre Anfügung an den Hoden überhaupt nicht zu Stande, so dass sie dann ganz und gar dem vorderen Rande des Nebenhodenkopfes aufsitzt.

Die Haftstelle der ungestielten Hydatide bietet auch am Hoden selbst mancherlei Abweichungen dar. Manchmal befindet sie sich genau am oberen Pol des Hodens, häufig etwas neben demselben, an dem medialen Ende der zwischen Hoden und Nebenhodenkopf gelegenen Furche. In der Mehrzahl der Fälle, und dies darf als der gesetzmässige Zustand angesehen werden, steht sie in einer ganz bestimmten Beziehung zu dem serösen Überzug des Hodens. Dieser schlägt sich von der mehr oder

weniger freigelegten unteren Fläche des Nebenhodenkopfes in scharfer Knickung auf den oberen Pol des Hodens, um und ist an dieser Stelle, d. h. in der oben genannten Furche mit der Albuginea ziemlich locker verbunden, daher leicht verschiebbar und zu kleinen Fältchen erhebbar. Entweder noch im Bereiche der genannten Furche oder unmittelbar nach dem Austritte aus demselben verwächst dann die Serosa in einer scharf begrenzten bogenförmigen Linie sehr fest mit der Albuginea des Hodens, und in dieser Linie oder ganz nahe vor oder oder hinter derselben findet sich die Haftstelle der ungestielten Hydatide. Die seröse Haut erhebt sich hier in Form eines kleinen Fältchens und setzt sich, wie schon Luschka beschrieben hat, auf die Hydatide fort. Diese letztere besitzt daher eine bald längere bald kürzere Haftlinie und erscheint so in der That in Gestalt eines kleinen Auswuchses oder Anhängsels des visceralen Theiles der eigenen Scheidenhaut, als welche sie von C. Krause[1] und Fr. Arnold[2] aufgefasst worden ist.

Der sehr erhebliche Gefässreichthum des Gebildes gibt sich schon durch die röthliche Farbe zu erkennen; überdies aber sieht man die gröberen Verzweigungen der Blutgefässe an seiner Oberfläche durchscheinen und die zutretenden Stämmchen, von der Serosa bedeckt, aus der Tiefe der zwischen Nebenhodenkopf und oberem Pol des Hodens gelegenen Furche hervorkommen. Mit den Blutgefässen verlaufen auch Lymphgefässe und ein Nervenstämmchen. Die Verzweigung dieses letzteren im Bereiche der Hydatide habe ich oft gesehen, ihr letztes Ende aber vermochte ich nicht darzustellen.

Das Vorkommen der ungestielten Hydatide ist, wie von allen Autoren hervorgehoben wird, ein sehr beständiges. An den von mir notirten 105 Hoden von Erwachsenen kam sie als freie Vorragung 93mal vor, fehlte daher als solche nur in $11{\cdot}4^0/_0$ aller Fälle. In vier Fällen war sie von der Serosa bedeckt, erst nach Ablösung derselben nachweisbar. Bei Kindern habe ich sie nur

[1] C. Krause, Handbuch der Eingeweidelehre, 1842, S. 674.

[2] Fr. Arnold, Handbuch der Anatomie des Menschen, II. Bd. (1850), S. 225.

selten vermisst, ebenso nur in einzelnen Fällen bei älteren Embryonen.

Die äussere Form der Hydatide bietet mancherlei Verschiedenheiten. Als die typische Form kann die eines planconvexen, scharfrandigen, breiteren oder schmäleren Läppchens gelten, welches dem Hoden mit linearer Basis anhaftet. Nicht selten ist der Rand mit einzelnen Einkerbungen oder auch tieferen Einschnitten versehen, so dass die Hydatide zwei oder dreilappig erscheint. Äusserst selten sitzt sie mittelst eines kurzen, rundlichen Stieles auf. So findet sich die ungestielte Hydatide sehr regelmässig bei älteren Embryonen und bei Kindern, ganz vorwiegend auch bei Erwachsenen jüngeren und mittleren Alters. Wegen der äusserst weichen Beschaffenheit ihres Gewebes ist ihre Gestalt übrigens vorwiegend von der Umgebung abhängig und nach Eröffnung der Scheidenhäute künstlich leicht zu verändern. Abweichungen von der bezeichneten Form finden sich häufig bei älteren Personen, und zwar erscheint dann die Hydatide von festerer Consistenz, walzen- oder kugelförmig, oder auch sanduhrförmig; nicht selten ist sie auch auf ein kleines, etwa hirsekorngrosses, härtliches und fest aufsitzendes Knötchen reducirt. Ebenfalls vorwiegend nur bei Personen vorgeschrittenen Alters findet sich das freie Ende der Hydatide mitunter in Gestalt eines mohnkorn- bis hanfkorngrossen Kügelchens abgeschnürt und mittelst eines äusserst feinen Stielchens mit dem Hauptantheil der Hydatide verbunden. Diese Kügelchen, manchmal auch 2—3 an Zahl und von verschiedener Grösse, zeichnen sich dann durch weisse Farbe und auffallende Härte aus. Von ihnen sind, wie schon Virchow [1] gelehrt hat, die sogenannten „freien Körper“ der Scheidenhaut abzuleiten.

Die Beschaffenheit der ungestielten Hydatide ist niemals die eines Bläschens, als welches sie wiederholt und beispielsweise noch in jüngster Zeit von O. Hertwig [2] und von J. Orth [3]

---

[1] R. Virchow, Die krankhaften Geschwülste, 1863, S. 163.

[2] O. Hertwig, Entwicklungsgeschichte des Menschen und der Wirbelthiere, 3. Auflage, 1890, S. 327.

[3] J. Orth, Lehrbuch der speciellen pathol. Anatomie, 1891, S. 311.

bezeichnet worden ist. Sie besteht vielmehr, wie zuerst E. Fleischl[1] bestimmt hervorgehoben hat, im Wesentlichen stets aus einer sehr weichen, äusserst zellenreichen Bindegewebsmasse, in welcher sich zahlreiche feine Blutgefässe verzweigen, und zwar in der Weise, dass die gröberen Gefässchen, mit ihren nächsten Zweigchen zu Bündeln geordnet, die centralen Theile, die schlingenförmigen Capillaren aber die oberflächlichen Theile der Bindegewebsmasse einnehmen. Häufig verlaufen die arteriellen Stämmchen in rankenförmigen Windungen. Die freie Oberfläche des Gebildes ist häufig schon im frischen, noch mehr aber im gehärteten Zustande über grössere Strecken hin in feine Fältchen gelegt, und wie ebenfalls E. Fleischl zuerst beobachtet hat, mit flimmerndem Cylinderepithel bekleidet. Die feinen, zwischen den Fältchen der Oberfläche befindlichen Einsenkungen zeigen sich an dem mikroskopischen Schnittpräparat (Fig. 1 und 3) als seichtere oder tiefere, nicht selten verzweigte Buchten, in welche sich das Oberflächenepithel fortsetzt. Es kommt auch vor, dass sich von dem Grunde dieser Buchten kurze, schlauchförmige, blind endigende Vertiefungen in die bindegewebige Grundlage einsenken. Von grösseren, trichterförmigen, durch scharf vorspringende Lippen begrenzten Vertiefungen soll noch später ausführlicher gesprochen werden.

Was E. Fleischl anfangs übersehen hatte und was für die Deutung der ungestielten Hydatide vor Allem von Wesenheit ist, das ist das Vorkommen eines von flimmerndem Cylinderepithel begrenzten Canälchens im Innern der Hydatide. Bei erwachsenen Personen fehlt dieses Canälchen entschieden in der Mehrzahl der Fälle vollkommen, recht häufig auch bei Kindern und selbst bei älteren Embryonen. An Präparaten, welche mit Essigsäure, oder noch besser durch Zusatz von Glycerin aufgehellt sind, kann man dieses Canälchen leicht mit freiem Auge in Gestalt eines weissen Streifens oder Fleckens erkennen (Fig. 6 u. 8); an Durchschnitten zeigt es ein sehr wechselndes Verhalten.

Ich muss in dieser Beziehung bemerken, dass ich zur Untersuchung dieser Verhältnisse im Bereiche der Hydatide selbst vor Allem lückenlose Schnittserien von gut erhaltenen und ohne vor-

---

[1] E. Fleischl, Centralblatt f. d. med. Wissensch., 1871, Nr. 4.

hergegangene Manipulationen sorgfältig erhärteten Hydatiden als geeignet und massgebend halte. Zur Härtung habe ich gewöhnlich Müller'sche Flüssigkeit oder Pikrinsäure mit nachfolgender Alkoholbehandlung, in einzelnen Fällen auch Alkohol allein in steigender Concentration verwendet.

Alles Hantiren an dem sehr weichen frischen Objecte, als da ist: Anspannen, Sondiren, Einführen von Injectionscanülen u. dgl. halte ich für bedenklich, weil man leicht Kunstproducte schaffen kann und die nachfolgende mikroskopische Untersuchung sehr beeinträchtiget. Wiederholte derartige Versuche haben mich mehr und mehr mit Misstrauen erfüllt, so dass ich ganz davon abgegangen bin. Weitaus verlässlicher ist die Präparation der in essigsäurehaltigem, verdünntem Alkohol erhärteten Hydatide. An solchen kann man ganz bequem etwa vorhandene weitere Canälchen mittelst Pinzette und Schere bloslegen und die allenfalls bestehende Ausmündung an der Oberfläche in der natürlichen Form mit freiem Auge oder mit der Lupe erkennen. Ausserhalb der Hydatide habe ich das in Rede stehende Canälchen theils durch möglichst starke Aufhellung des unversehrten Objectes, theils durch die oben beschriebene Präparationsmethode, theils an Schnittserien zu verfolgen versucht. Die Ergebnisse sind die folgenden.

In vielen Fällen, und zwar sowohl bei Erwachsenen, als bei Kindern, findet sich, wie schon erwähnt, in der ganzen ungestielten Hydatide keine Spur eines Canälchens (Fig. 18). In anderen Fällen ist ein solches nur in einer kleinen Zahl von Schnitten, in der Nähe der Haftstelle zu finden; es ist dann mitunter sehr eng, etwa von dem Kaliber des rücklaufenden Schenkels einer Henle'schen Schleife der Niere, jedoch an dem kurzen Cylinderepithel sicher zu erkennen. Mit freiem Auge wäre ein solches Canälchen nicht zu unterscheiden. In einem oder dem anderen der darauffolgenden Schnitte wird das Epithel dieses Canälchens ganz undeutlich und verschwindet weiterhin vollständig. In diesen Fällen besteht also in der ungestielten Hydatide auf eine kurze Strecke ein sehr enges Canälchen, welches sich bald in dem Bindegewebsstroma völlig verliert.

Ausserhalb der Hydatide konnte ich in einem solchen Falle bei einem neugeborenen Knaben dieses Kanälchen an den

fortlaufenden Schnitten in dem Bindegewebe zwischen Hoden und Nebenhoden eine Strecke weit in theilweise etwas erweitertem und geschlängeltem Zustande verfolgen. Nirgends trat es in nähere räumliche Beziehung mit den Samencanälchen des Nebenhodens; schliesslich verlor es sich plötzlich, ohne eine Spur zu hinterlassen, schon in der oberen Hälfte des Nebenhodenkörpers.

In anderen Fällen legt das Canälchen innerhalb der Hydatide eine grössere Strecke zurück, und zwar im Allgemeinen in der Richtung von der Haftstelle gegen das vordere Ende; es ist dann entweder gerade oder geschlängelt, weiter oder enger, gleichmässig breit oder stellenweise erweitert oder mit seitlichen Ausbuchtungen versehen, sehr selten verzweigt. Mitunter finden sich in geringem Abstand von einander zwei oder drei, selbst vier kurze Abschnitte des Canälchens, jeder beiderseits mit scharf abgeschlossenem blindem Ende versehen. Einer derselben findet sich dann gewöhnlich unmittelbar an der Haftstelle, fest in das Gewebe der Albuginea des Hodens eingesenkt. Manchmal ist dieses Canalstück allein vorhanden und ringsum eng von dem Bindegewebe der Hydatide umschlossen. Dann ist die letztere sehr klein und erscheint in Form eines festaufsitzenden härtlichen Knötchens.

Mitunter erscheint anstatt des Canälchens ein geschlossener kugelförmiger Hohlraum, der entweder einfach und scharf begrenzt, oder mehrfach und mit einzelnen oder zahlreichen blasigen Ausbuchtungen von verschiedener Grösse versehen sein kann. (Fig. 1.) Ein solcher Zustand ist schon mit freiem Auge zu erkennen, da die blasigen Hohlräume als weissliche Flecken durchscheinen.

Wenn sich so das Canälchen durch allmähliche, secundäre Veränderung seiner ursprünglichen Beschaffenheit beträchtlich erweitert oder zu einem blasenförmigen Hohlraum umgewandelt hat, so erscheint das Epithel stellenweise, ja vorwiegend noch immer deutlich cylindrisch; stellenweise aber ist es abgeflacht, selbst in ein entschiedenes Plattenepithel verwandelt worden. Es hat sich dann auch eine verdichtete Lage von Bindegewebe zu einer äusseren Wandschicht dieser Hohlräume herangebildet. Nur einmal, und zwar an dem unten näher zu beschreibenden

Präparat von einem 16 Jahre alten Knaben, hatte das erweiterte Canälchen noch eine weitere Ausbildung dadurch erlangt, dass eine ziemlich mächtige Lage von glatten Muskelfasern sich zu einer besonderen Wandschichte desselben entwickelt hatte.

Wiederholt fand ich auch die von mehreren Autoren beschriebene freie Ausmündung dieses Canälchens an der Oberfläche der Hydatide, und zwar bald nahe dem vorderen Rande, bald an der unteren oder oberen Fläche derselben. Gewöhnlich war an der Mündungsstelle eine grubige Vertiefung der Oberfläche der Hydatide zu bemerken, in einzelnen Fällen fehlte eine solche. Dass die Ausmündung in der Tiefe eines dem Ostium abdominale des Eileiters der Form nach ähnlichen Trichters gelegen wäre, habe ich niemals gesehen. Wohl fand ich öftes am Rande von Schnittpräparaten eine oder mehrere tiefe Buchten, die von langen lippenförmigen Vorsprüngen begrenzt waren; aber dieselben liessen keinerlei Beziehung zu dem Canälchen erkennen. (Fig. 3.)

So wie die Beschaffenheit des Canälchens, so ist auch sein Inhalt sehr verschieden. An sehr engen Canälchen ist von einem solchen nichts zu bemerken. Erweiterte Canälchen enthalten eine von Körnchenzellen und misstalteten Epithelzellen durchsetzte Flüssigkeit, oder eine feinkörnige Masse, in welcher zahlreiche Körnchenzellen und matt fettig glänzende Kügelchen zu unterscheiden sind. In abgeschlossenen Blasen kommen auch zähe oder feste, durchscheinende, homogene oder schollige Massen vor. Samenfäden habe ich niemals darin gesehen. Ich finde mich daher mit Virchow[1] in Übereinstimmung, welcher sagt, dass die ungestielte Hydatide niemals „spermatische Flüssigkeit" enthalte. Auch Gosselin[2] hat in ihr keine Samenfäden nachweisen können. Nach Lewin[3] sind überhapt samenführende Cysten sehr selten. Es lässt sich aber aus seiner Mittheilung nicht mit Sicherheit entnehmen, ob die Cysten, in welchen er Samenfäden auffinden konnte, in die Kategorie der ungestielten

---

[1] R. Virchow, a. a. O., S. 282.

[2] Gosselin, Archiv gén., 1848, Janv. et Févr.

[3] G. Lewin, Studien über den Hoden. Deutsche Klinik, 1861, Nr. 24 u. f.

Hydatiden zu rechnen sind. Die Angabe Luschka's,[1] dass er „sehr vielmal Samenfäden in grösster Menge" im Innern der ungestielten Hydatide gesehen habe, sowie die ähnlich lautenden Angaben anderer Autoren (O. Becker[2], M. Roth[3]), kann ich natürlich nicht als irrthümlich erklären, da anzunehmen ist, dass auch diese Forscher bei ihren Untersuchungen mit der gebotenen Vorsicht vorgegangen sind und insbesondere darauf geachtet haben, dass nicht etwa Samenfäden aus zufällig eröffneten Canälchen des Nebenhodens in ihre Präparate gekommen sind. Ebenso darf ausgeschlossen werden, dass die Leiber flacher, durchsichtiger Bindegewebszellen, welche sich beim Auspressen oder Zerzupfen der ungestielten Hydatide in grosser Zahl isoliren, und von der Kante her gesehen in Gestalt langer, mit einer kerntragenden Anschwellung versehener Fäden erscheinen, etwa für Samenfäden gehalten worden wären. Nur bei Benützung ganz ungenügender Mikroskope wäre eine solche Verwechslung möglich. Es bleibt so nur die Annahme übrig, dass bei ausnahmsweisen Zuständen der ungestielten Hydatide Samenfäden in ihr vorkommen können und dass die letzgenannten Forscher es zufällig wiederholt mit solchen zu thun hatten. Bedenklich ist aber immerhin, dass Luschka diese Beobachtung „sehr vielmal" gemacht zu haben angibt, insbesondere in Rücksicht darauf, dass bei zahlreichen ausgewachsenen Personen, auch bei solchen jüngeren und mittleren Alters, ein von Cylinderepithel gebildeter Canal oder Hohlraum in der ungestielten Hydatide überhaupt nicht vorkommt und dass bei einem recht ansehnlichen Bruchtheil von Hoden erwachsener Menschen weder im Hoden selbst noch in den Ductuli efferentes des Nebenhodens Samenfäden aufzufinden sind, also vollkommen fehlen.

Von besonderer Wichtigkeit für die morphologische Deutung der ungestielten Hydatide ist die Feststellung des Verlaufes und des Zusammenhanges des besprochenen Canälchens ausserhalb

---

[1] H. Luschka, a. a. O., S. 313.

[2] O. Becker, Über Flimmerepithelium und Flimmerbewegung im Geschlechtsapparate der Säugethiere und des Menschen. Moleschotts Unt. z. Nat., 2. Band (1857), S. 71.

[3] M. Roth, Über das vas aberrans der Morgagni'schen Hydatide, Virchow's Archiv, 81. Bd. (1880), S. 47

des Bereiches der Hydatide. Es ist immerhin als die Regel anzusehen, dass das Canälchen bei erwachsenen Personen auf die Hydatide beschränkt bleibt, sich über die Haftstelle derselben hinaus auf den Hoden oder Nebenhoden nicht fortsetzt. Mit einem gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit kann man aber darauf rechnen, bei jugendlichen Personen eine solche Fortsetzung oder wenigstens eine Spur derselben zu finden.

Ich will zunächst eine Beobachtung mittheilen, welche ich an den beiden wohlausgebildeten Hoden eines 16 Jahre alten Knaben zu machen Gelegenheit hatte. Es fand sich beiderseits in der entlang dem freien Rande des Nebenhodens verlaufenden Falte ein deutlich durchscheinendes, mit zahlreichen kleinen Buchten versehenes Canälchen (Fig. 2), welches etwa in der Mitte des Körpers des Nebenhodens mit scharfer Begrenzung seinen Anfang nahm, gegen den Kopf des Nebenhodens aufstieg, sich in der Furche zwischen diesem und dem oberen Pol des Hodens bogenförmig gegen die Haftstelle der ungestielten Hydatide hinzog, in diese eintrat und in ihr bis über die Mitte hinaus als weisslich durchschimmernder Streifen verfolgt werden konnte. Da dieses Canälchen sich an beiden Hoden ganz gleich verhielt, wurde der rechte zur weiteren Präparation in verdünnten mit Essigsäure angesäuerten Alkohol gebracht, der linke behufs mikroskopischer Untersuchung an Durchschnitten in Müller'scher Flüssigkeit und Alkohol gehärtet.

Die Präparation des rechten Hodens ergab, dass das Canälchen weder im Kopfe noch im Körper des Nebenhodens irgendwie mit den Samencanälchen desselben in Zusammenhang stand. Das blinde untere Ende des Canälchens war scharf begrenzt, kegelförmig verschmälert und nur die dasselbe begleitenden arteriellen und venösen Gefässe setzten sich weiter nach unten gegen den Schweif des Nebenhodens fort, in welchem ich sie nicht weiter verfolgen konnte.

Das entsprechende Canälchen des linken Hodens wurde theils in Längs-, theils in Querschnitte und die ungestielte Hydatide selbst in sagittaler Richtung in fortlaufende Schnittserien zerlegt. Es zeigte einen geradlinigen Verlauf, doch allenthalben stark und vielfach gebuchtete Wände, ein deutliches Cylinderepithel ohne nachweisbare Flimmerhaare und eine

äussere stark entwickelte Schichte von theils längs, theils querverlaufenden glatten Muskelfasern (Fig. 4 und 5). In die ungestielte Hydatide eingetreten, verlief das Canälchen zunächst in sagittaler Richtung, zog über die an der unteren Seite der Hydatide befindlichen tiefen Einsenkungen hinweg, ohne mit ihnen in irgend eine Beziehung zu kommen (Fig. 3), beschrieb dann einen Bogen gegen den Seitenrand hin und mündete endlich an der unteren Fläche mit einer engen Öffnung aus. In diesem ganzen Verlaufe behielt es den früher beschriebenen Bau bei, jedoch wurde die Muskelschicht allmählig etwas dünner und verlor sich kurz vor der Ausmündung vollständig. Diese Beobachtung scheint mir desshalb von besonderem Interesse zu sein, weil sie nicht nur zeigt, in welch' beträchtlicher Ausdehnung sich der Müller'sche Gang, denn ein Überrest dieses ist das beschriebene Canälchen, an der männlichen Geschlechtsdrüse durch lange Zeit erhalten kann, sondern auch lehrt, dass sich in solchen Fällen selbst eine geschichtete, mit Muskelbeleg ausgestattete Wand, ähnlich wie bei dem Eileiter, an ihm heranbilden kann. In ähnlicher Ausdehnung habe ich dieses Canälchen nur noch zweimal, und zwar bei einer 17 und bei einer 45 Jahre alten Person gefunden; in dem letzteren Falle war es jedoch bedeutend enger, nur an einer Stelle etwas erweitert, die Wände nicht gebuchtet. Das obere Ende trat ebenfalls in die grosse ungestielte Hydatide ein und verlief in derselben nahe der unteren Fläche gerade gestreckt bis über die Mitte der Hydatide und mündete an der unteren Fläche derselben frei aus (Fig. 6). Bei dem 17jährigen Knaben war dieses Canälchen nur am rechten Hoden nachweisbar und verhielt sich nach Beschaffenheit und Verlauf ganz wie bei dem 16 Jahre alten Knaben. Es war aber in diesem Falle keine freie ungestielte Hydatide vorhanden. Hingegen fand sich unter dem medialen Ende des Nebenhodenkopfes, von der leicht verschiebbaren serösen Haut bedeckt, ein abgeplattetes, nicht ganz linsengrosses Gebilde, welches sich bis an eine lineare, schmale Haftstelle an der Albuginea des Hodens leicht ausschälen liess. In ihm waren nach Aufhellung mit Essigsäure deutlich zwei Reste von Canälchen erkennbar, ganz so, wie an einer ungestielten Hydatide. Gegen dieses Gebilde hin zog sich das früher erwähnte Canälchen, hörte aber kurz vor demselben

auf. Blutgefässstämmchen, welche in Begleitung des Canälchens verliefen, traten in das Gebilde ein und verzweigten sich in ihm. Mit Rücksicht auf diese Umstände, und weil die Haftstelle am Hoden genau der der ungestielten Hydatide entsprach und weil ich ferner in drei anderen Fällen solche Gebilde mit kleineren Resten von analogen Canälchen in unmittelbarer Verbindung gesehen habe, scheint es mir ausser allem Zweifel zu sein, dass dieses Gebilde als eine von der Serosa bedeckte ungestielte Hydatide anzusehen ist.

Das beschriebene Canälchen und seine Beziehung zu der ungestielten Hydatide ist bereits von M. Roth[1] an den beiden Hoden eines 15 Jahre alten Knaben und von Kobelt[2] an jungen menschlichen Embryonen beobachtet worden. Seine Lage und sein Verlauf charakterisiren dasselbe in Hinblick auf entwicklungsgeschichtliche Erfahrungen (siehe unten) mit voller Sicherheit als einen Überrest des proximalen Stückes des Müller'schen Ganges, welches in den beschriebenen Fällen eine über das gewöhnliche Mass weit hinausgehende Ausbildung erfahren hat. Einen kleineren Rest dieses Ganges kann man öfters in Verbindung mit der ungestielten Hydatide finden. Er lässt sich als ein kurzes, an der Haftstelle der ungestielten Hydatide aus dieser austretendes, gerade gestrecktes, plattes oder leicht gebuchtetes Canälchen darstellen, welches am Hoden Neugeborner nur etwa 1 *mm*, an herangewachsenen Hoden 4—8 *mm* lang und von einer festen, in Essig stark quellenden Bindegewebsschichte umgeben ist (Fig. 7 und 8). Das von der Hydatide abgekehrte Stück des Canälchens wendet sich an die untere Seite des Nebenhodenkopfes, wo es sich mit seinem stets leicht verdickten blinden Ende dem vordersten Conus vasculosus anlagert und mit ihm durch ein ziemlich dichtes Bindegewebe verbunden ist. Dass eine Communication dieses Canälchens mit dem Conus vasculosus (ductulus efferens) nicht besteht, konnte ich in jedem einzelnen Falle ganz sicher nachweisen. In der Hydatide selbst zeigte das Canälchen das gewöhnliche Verhalten.

Nach anderen Beobachtungen möchte ich es als wahrscheinlich betrachten, dass dieses Canälchen, wenn es einmal eine ge-

[1] M. Roth, Virchows Archiv, Bd. 81, S. 52.
[2] G. L. Kobelt, a. a. O., S. 12.

wisse Ausbildung erfahren hat, sich zu einer kleinen spindelförmigen Cyste ausweiten oder unter Hinterlassung einer gelblichen Incrustation völlig schwinden kann. Derartige Bildungen findet man nämlich in einzelnen Fällen in der Nähe der ungestielten Hydatide oder in dem freien Saum des Nebenhodens, in der Strecke, in welcher in den oben beschriebenen Fällen der Rest des Müller'schen Ganges verlief.

Die so festgestellten Beziehungen des Müller'schen Ganges zu der ungestielten Hydatide geben der von Kobelt[1] ausgegangenen und später durch Waldeyer[2], Löwe[3], Roth[4] und Langenbacher[5] zur Geltung gebrachten Deutung dieser letzteren als eines dem trichterförmigen Endstücke des Eileiters homologen Gebildes eine sehr gewichtige Stütze. Völlig sichergestellt werden kann aber diese Deutung der Hydatide nur durch directe Beobachtung ihrer Entwickelung. Diese gibt auch über den Aufbau der Hydatide die gewünschte Aufklärung.

Bevor ich aber darauf eingehen kann, muss ich noch über das von Roth beschriebene vas aberrans der ungestielten Hydatide und über den schon vorher von Luschka behaupteten Zusammenhang dieser letzteren mit den ductuli efferentes sprechen.

Luschka[6] schreibt: „Die ungestielte Hydatide enthält fast immer einen Raum, welcher in vielen Fällen meiner Untersuchungen mit den Samencanälchen des Nebenhodens in offenem Verbande stund, so dass die Hydatide ein blasenähnliches, frei unter dem Nebenhoden vorragendes Ende derselben darstellte.“ Luschka beruft sich dabei auf seine Abbildung (Fig. 2), in welcher allerdings ein geschlängeltes Canälchen zu sehen ist, welches sich von der Hydatide auf die vordere Fläche des Nebenhodenkopfes hinzieht; ein Zusammenhang oder gar eine offene

---

[1] G. L. Kobelt, a. a. O.

[2] Waldeyer, über die sogenannte ungestielte Hydatide des Hodens. Arch. f. mikr. Anat., 13. Bd. (1877), S. 278.

[3] Löwe, Arch. f. mikr. Anat., 16. Bd. (1878), S. 16.

[4] M. Roth, a. a. O.

[5] L. Langenbacher, Beiträge zur Kenntniss des Wolff'schen und Müller'schen Ganges bei Säugern. Arch. f. mikr. Anat., 20. Bd, (1882) S. 92.

[6] H. Luschka, a. a. O., S. 313.

Verbindung desselben mit den Ductuli efferentes ist aber nicht zu erkennen. Den Nachweis der Verbindung hat er durch Einführung einer Borste in das Canälchen, sowie durch Injection der Samencanälchen durch Quecksilber von der Hydatide aus zu erbringen gesucht. Einmal füllten sich allerdings anstatt der Samencanälchen die Lymphgefässe des Nebenhodens. Auch den schon früher besprochenen Befund von Samenfäden in der ungestielten Hydatide führt Luschka als Beweis dieser Verbindung an. Diese Darstellung Luschka's beansprucht eine um so grössere Bedeutung, als sie von den pathologischen Anatomen und Chirurgen für die Lehre von der Entstehung der Spermatokele verwerthet worden ist; umsomehr bedarf sie aber auch einer eingehenden Prüfung.

M. Roth[1] hat unter der Bezeichnung Vas aberrans der Morgagni'schen Hydatide ein Canälchen beschrieben, welches an der vorderen Seite des Nebenhodens aus einem Ductulus efferens entspringt, zur ungestielten Hydatide zieht und entweder an der Oberfläche derselben frei ausmündet oder aber in ihr blind endigt. In einem Falle schickte es eine Abzweigung zu einer Samenfäden enthaltenden Cyste, in einem anderen war ausser den Vas aberrans noch ein Rest des Müller'schen Ganges in der Hydatide nachweisbar, beide mit gesonderter freier Ausmündung an der Oberfläche der Hydatide. Die Arbeitsmethode bestand in dem Aufspannen und Präpariren möglichst frischer Objecte unter einprocentiger Kochsalzlösung, mit darauffolgender mikroskopischer Untersuchung. Die Abbildungen Roth's sind leider so stark schematisirt, dass man sich aus ihnen über das thatsächliche Verhalten der Theile keine Vorstellung zu bilden vermag. Auch Löwe[2] hat nach Beobachtungen an Kaninchen-Embryonen einen Zusammenhang des Canälchens der ungestielten Hydatide mit den queren Canälchen des Wolff'schen Körpers beschrieben.

Ich habe an 105 Hoden von Erwachsenen und an 27 von Kindern mit aller Sorgfalt nach dem erwähnten vas aberrans,

---

[1] M. Roth, a. a. O. und ferner: Über einige Urnierenreste beim Menschen. Baseler Festschrift zum 300jährigen Jubiläum der Universität Würzburg, 1884, S. 61.

[2] L. Löwe, a. a. O.

beziehungsweise nach irgend einer offenen Verbindung der Ductuli efferentes mit der ungestielten Hydatide gesucht, niemals aber eine solche gefunden. Sie muss daher wohl zu den äussersten Seltenheiten gehören. Wie grosse Vorsicht übrigens bei solchen Untersuchungen erforderlich ist, mögen die folgenden Beobachtungen lehren.

1. Von dem linken Hoden eines 43 Jahre alten Mannes hatte ich durch die von mir gewöhnlich geübte Präparationsmethode (siehe oben) das in Fig. 9 naturgetreu abgebildete Präparat erhalten. In die von der serösen Haut bedeckte ungestielte Hydatide (vergl. S. 201) trat ein in der Albuginea des Hodens an der gewöhnlichen Haftstelle festsitzendes Canälchen (*MR*). Ein anderes Canälchen (*Bl*) trat weiter rückwärts, angereiht an die Austrittstellen der Ductuli efferentes aus dem Hoden hervor, theilte sich dann in zwei Äste, von denen sich der eine an die Hydatide, der andere an den vordersten Ductulus efferens (*De*) anschloss. Nachdem die Abbildung des unter Wasser liegenden Präparates hergestellt war, wurden die einzelnen Abschnitte der freigelegten Canälchen der Reihe nach ausgeschnitten und mikroskopisch untersucht. Das Canälchen *MR* erwies sich als ein mit Cylinderepithel ausgekleidetes Röhrchen, dessen eines Ende blind abgeschlossen in dem Bindegewebe der Albuginea festhaftete (Rest des Müller'schen Ganges).

Das Canälchen *Bl* stellte sich als eine Arterie dar, welche sich in zwei Äste theilte, deren einer sich in die Hydatide einsenkte, der andere sich dem Ductulus efferens (*De*) anschloss. Der letztere gab sich auch durch die mikroskopische Untersuchung als solcher zu erkennen und zeigte deutlich die weiteren Verzweigungen des Arterienästchens. Die Hydatide selbst enthielt ausser der Fortsetzung des Müller'schen Ganges noch zwei isolirte Abschnitte von theilweise stark erweiterten Canälchen mit Cylinderepithel. Meine Hoffnung, an diesem Präparate den offenen Zusammenhang der Hydatide mit einem Ductulus efferens bestätigt zu finden, war zu nichte geworden.

2. Der rechte Hoden eines 15 Jahre alten Knaben war nicht in den Hodensack gelangt, sondern im Leistencanal geblieben; auch der Nebenhoden war hinsichtlich seiner Ausbildung gegenüber dem linken etwas zurückgeblieben. Von der Haftstelle der

kleinen, länglichen ungestielten Hydatide trat ein dünnes Canälchen ab, welches anfangs gerade gestreckt, dann aber in eine grössere Zahl von steilen Windungen gelegt unter dem Nebenhodenkopf knapp an der oberen Fläche des Hodens nach rückwärts verlief, sich dann wieder gerade streckte und medial neben den Austrittsstellen der Ductuli efferentes endigte. Von den letzteren, welche in eine gemeinschaftliche zarte Bindegewebshülle eingeschlossen waren, war das Canälchen völlig getrennt. Die Präparation war in diesem Falle um so leichter, als die Albuginea des Nebenhodens äusserst locker aufsass und sich im Ganzen wie eine Kappe abheben liess. Bei der mikroskopischen Betrachtung unterschied sich das beschriebene Canälchen sehr auffallend durch viel grösseres Kaliber, durch stellenweise Erweiterungen, sowie durch den gänzlichen Mangel einer eigenen umhüllenden Bindegewebsschichte von den Ductuli efferentes. In die Hydatide selbst setzte sich das Canälchen nur eine ganz kurze Strecke fort und zeigte ein blindes, zugespitztes Ende.

3. An den beiden noch ziemlich kleinen Hoden eines sehr schwächlichen, in der Entwicklung auffallend zurückgebliebenen 15 Jahre alten Knaben fand sich nach Ablösung der Albuginea vom Nebenhoden ein 6*mm* langes, fast gerade gestrecktes Canälchen, welches sich von der Haftstelle der ungestielten Hydatide zur vorderen Fläche des Nebenhodens erhob, wo es mit einer leichten Anschwellung endigte. Von dem vordersten Conus vasculosus aus ging ein lockeres Convolut von gewundenen Samencanälchen, welches das Endstück des erstgenannten Canälchens vollständig einhüllte; wegen der Lockerheit des Bindegewebes konnte dieses Convolut leicht auseinandergelegt und von dem Canälchen der Hydatide abgehoben werden (Fig. 7).

Auch in diesen beiden Fällen schien es anfangs, als ob ein Zusammenhang des Hydatidencanälchens, welches auch hier ohne Bedenken als Rest des Müller'schen Ganges aufgefasst werden kann, mit den Ductuli efferentes des Nebenhodens bestehen würde. Durch sorgfältige Untersuchung konnte aber mit aller Sicherheit das Fehlen eines solchen festgestellt werden.

Auch Langenbacher[1] berichtet, dass es an Kaninchenhoden häufig den Anschein hatte, als ob ein Zusammenhang des

[1] Langenbacher, a. a. O.

Hydatidencanälchens mit den Samencanälchen des Nebenhodens bestehe, jedoch habe er bei näherer Untersuchung niemals einen solchen erweisen können.

Entwicklung der ungestielten Hydatide.

Als Ausgangspunkt möge die Beschreibung eines im Ganzen von dem herausgenommenen Hoden abgelösten Nebenhodens eines menschlichen Embryo aus der neunten Woche (3·8 *cm* K. L.) dienen (Fig. 10). Derselbe war in Alkohol gut conservirt, wurde dann mit Alaun-Cochenille gefärbt, mit Nelkenöl durchsichtig gemacht und bei schwacher Vergrösserung untersucht. An dem lateralen Rand des Nebenhodens verläuft der Müller'sche Gang, annähernd gerade gestreckt; das obere (proximale) Endstück biegt in leichtem Bogen medial um und endet an dem oberen Pol des Nebenhodens mit einer birnförmigen Anschwellung, in deren Mitte die freie Bauchöffnung des Ganges zu erkennen ist. Das untere (distale) Stück setzt sich, stärker medial abgebogen, in das Becken fort. In einigem Abstande vom Müller'schen Gange und ihm annähernd parallel liegt innerhalb eines etwas dichteren und reichlicheren Grundgewebes der Wolff'sche Gang. In ihn mündet eine grosse Zahl von der medialen Seite herkommender quer verlaufender Canälchen, von welchen die oberen freie Enden zeigen (dort, wo sie von dem Hilus des Hodens abgelöst wurden), die unteren aber mit wohl ausgebildeten Malpighi'schen Körperchen in Verbindung stehen. Die ersteren haben einen leicht gebogenen, die letzteren einen annähernd geraden Verlauf. An dem unteren (distalen) Ende des Nebenhodens tritt der Wolff'sche Gang in nähere Lagebeziehung zu dem Müller'schen Gang und steigt dann mit ihm in's Becken herab. Aus dem unteren Ende des Nebenhodens, dort, wo die Malpighi'schen Körperchen besonders stark gehäuft sind, tritt ein Blutgefässbündel hervor, welches von dem Bauchfell bedeckt an der hinteren Rumpfwand nach oben zieht. Von allen diesen Theilen kommt für jetzt nur das proximale Ende des Müller'schen Ganges in Betracht. Während es in dem vorliegenden Falle birnförmig erscheint, zeigt es sich an einem anderen, in derselben Weise hergestellten Präparate eines annähernd gleich alten Embryo in Gestalt eines flachen Trichters (Fig. 11). An

einem dritten Präparate von einem etwa eine Woche älteren Embryo (Fig. 20) erschienen neben dem trichterförmigen Ende und mit ihm in Verbindung vier kleine rundliche, frei vorragende Anhängsel, deren Substanz aus embryonalem Bindegewebe bestand und deren Oberfläche mit einem kurz cylindrischen Epithel bekleidet war. (Vergl. auch Fig. 19). Ähnliche Anhängsel hat v. Mihalkovics[1] bei einem 3·5*cm* langen menschlichen Embryo an Schnittpräparaten gesehen und in Fig. 131 abgebildet. Dieser Forscher deutet sie als den Fimbrien der Eileiter analoge Gebilde und als die Anlagen der Morgangi'schen (ungestielten) Hydatide. Ich werde denselben weiter unten eine andere Deutung zu geben versuchen. Nach vorläufiger Orientirung an den besprochenen Präparaten ging ich zu der Durchforschung der Schnittserien, welche ich von Hoden und Nebenhoden aus dem vierten und fünften Embryonalmonate angefertigt hatte, über. Nur wenige derselben ergaben die erhoffte Ausbeute, da in einigen die Schnittrichtung ungünstig war, in anderen auch nicht einmal eine Andeutung einer Hydatide aufgefunden werden konnte. In einigen Serien fand ich aber die gewünschte Aufklärung.

Hoden und Nebenhoden eines Embryo aus der Mitte des vierten Monats waren genau der Längsrichtung nach durchschnitten, so dass der Müller'sche Gang an den dem lateralen Rand des Nebenhodens entsprechenden Schnitten der Länge nach vorlag. An den nächstfolgenden Schnitten kann man seine Umbiegung an dem oberen Ende des Nebenhodens und endlich seine freie Ausmündung an einem in der Einsenkung zwischen Hoden und Nebenhoden befindlichen kleinen Höckerchen sehen (Fig. 12). Dieses letztere ist von cylindrischem Epithel bedeckt, das sich an dem Grunde des Höckerchens rasch abflacht und jederseits in das platte Oberflächenepithel des angrenzenden Hodens und Nebenhodens übergeht.

Das Innere des Höckerchens wird von embryonalem Bindegewebe eingenommen, welches sich unmittelbar aus der Binde-

---

[1] V. v. Mihalkovics Untersuchungen über die Entwicklung des Harn- und Geschlechtsapparates der Amnioten. III. Abhandlung. Internationale Monatsschrift für Anatomie und Histologie, II. Bd., 1885, Heft 9.

gewebshülle des Hodens fortsetzt und anderseits auch mit der Hülle des Nebenhodens zusammenhängt. Der Müller'sche Gang tritt gerade gestreckt in dieses Höckerchen ein und öffnet sich an der Kuppe desselben, indem sein Epithel sich in das Epithel des Höckerchens fortsetzt.

An dem Nebenhoden eines Embryo aus dem Anfang des fünften Monates (13·8 *cm* K. L.), welcher von dem Hoden losgelöst in Längsschnitte zerlegt worden war (Fig. 13), sitzt die ungestielte Hydatide neben der höchsten Wölbung des Nebenhodens diesem in Gestalt eines kolbenförmigen Vorsprunges auf. Dieser ist aus embryonalem Bindegewebe aufgebaut und an der Oberfläche mit cylindrischem Epithel bekleidet. Das Ende des Müller'schen Ganges tritt geradlinig in den Vorsprung ein, verschmälert sich in diesem unter Abflachung seines Epithels nicht unbeträchtlich und endet abseits der höchsten Wölbung des Vorsprunges, indem es sich wieder etwas erweitert, in Berührung mit dem Epithel dieses letzteren. Ob in diesem Falle noch eine offene Ausmündung vorliegt oder nicht, konnte ich nicht entscheiden.

In kurzem Abstande von dieser Hydatide, näher gegen die höchste Wölbung des Nebenhodens hin, haftet diesem ein kleines, blasses Kügelchen an, dessen Oberfläche mit kurz cylindrischem Epithel bekleidet ist und in dessen Inneres sich die Bindegewebselemente der Albuginea einsenken. An dem nächstfolgenden Schnitte findet sich ein zweites ganz ähnliches, nur ein wenig grösseres Kügelchen, ganz eng an die erstbeschriebene ungestielte Hydatide angeschlossen.

An dem Nebenhoden eines menschlichen Embryo aus der ersten Hälfte des fünften Monates (15·1 *cm* K. L.) haftete die kugelförmige, mit Cylinderepithel bedeckte ungestielte Hydatide (Fig. 14) mittelst einer leichten Einschnürung dem Nebenhoden an. Der Müller'sche Gang tritt geradewegs gegen sie heran, endet aber, ohne in sie einzutreten, an der Basis der Hydatide fein zugespitzt. Von anderen Anhangsgebilden ist in diesem Falle nichts zu sehen.

Im Laufe des sechsten und siebenten Embryonalmonates bildet sich die ungestielte Hydatide zu einem immer stärker vortretenden Läppchen aus, dessen Gestalt zunächst durch die Beziehung des mehr und mehr heranwachsenden Nebenhodenkopfes

zu dem Hoden bedingt wird. Der Nebenhodenkopf überwölbt nämlich allmälig den oberen Pol des Hodens und bildet mit ihm die bekannte Furche, in deren Grund die Hydatide mit verschmälerter Basis eingesenkt ist. Der Müller'sche Gang verhält sich schon um diese Zeit sehr verschieden; bei manchen Embryonen ist er in seinem ganzen Verlaufe am lateralen Rande des Nebenhodens wohl erhalten und hat an Kaliber gegenüber den früheren Entwicklungsstufen sichtlich zugenommen. Auch in der ungestielten Hydatide ist er dann in mehr oder weniger erweitertem, gebuchtetem, selbst verzweigtem Zustande nachweisbar, bald an der Oberfläche ausmündend, bald blind abgeschlossen. Bei anderen Embryonen ist er schon in dieser Periode, sowohl im Bereiche des Nebenhodens, als wie in der Hydatide selbst theilweise oder gänzlich geschwunden oder nur spurweise an einzelnen Stellen zu erkennen.

Die Entwicklung der ungestielten Hydatide ist also ohne Zweifel an das proximale Ende des Müller'schen Ganges geknüpft. Sie geht in der Weise vor sich, dass sich das offene Endstück des Epithelrohres zwischen Hoden und Nebenhoden flach trichterförmig ausbreitet und das die beiden Organe vereinigende embryonale Bindegewebe überlagert. Indem dieses letztere an Masse zunimmt, bildet es zwischen Hoden und Nebenhoden ein kleines Höckerchen und buchtet den Epitheltrichter vor, welcher nun die convexe Oberfläche des Höckerchens bekleidet. Der freie Rand des ursprünglich tief eingesenkten, später aber umgekrämpten Trichters umkreist daher die Haftstelle der Hydatide. Die Mündung des Müller'schen Ganges an der Oberfläche der ausgebildeten Hydatide kann eine sehr verschiedene Lage haben und zwar aus dem Grunde, weil sich gesetzmässig das Wachsthum der bindegewebigen Grundlage der Hydatide bis zu einem gewissen Grade unabhängig von dem Müller'schen Gange erweist. Das Maass des Wachsthums steht offenbar unter dem Einfluss der reichlichen Blutgefässbildung, während die Gestalt, zu welcher die Hydatide heranwächst, wesentlich von dem Raumverhältnisse abhängt, welches einerseits durch die Furche zwischen Nebenhodenkopf und oberem Pol des Hodens, anderseits durch die darüber weggespannten Scheidenhäute bedingt wird. Die gewöhnliche Form der Hydatide bei jugend-

lichen Personen ist daher die eines flachen convexconcaven Läppchens, das rings von einem scharfen Rande umgeben ist. Die grösste Wölbung des Läppchens entspricht der Stelle, an welcher es aus der Furche zwischen Nebenhodenkopf und Hoden hervortritt; hinter dieser Stelle verdünnt sich das Läppchen sehr beträchtlich, um 'sich mit linearer Basis an dem Hoden festzusetzen. Nach dem Gesagten ist es auch erklärlich, dass es sehr grosse ungestielte Hydatiden gibt, welche keine Spur des Müller'schen Ganges mehr enthalten und im Gegensatz dazu sehr kleine, welche um den Rest des Müller'schen Ganges herum nur eine sehr geringe Menge von Bindegewebe enthalten. Die grösste Wachsthumsintensität scheint der Hydatide in den ersten Kindesjahren zuzukommen, denn recht häufig findet man, dass sie um das 4.—10. Lebensjahr schon eine Grösse erreicht hat, welche in der Regel bei erwachsenen Personen vorkommt, dass sie daher im Verhältniss zum Hoden und Nebenhoden stärker ausgebildet erscheint, als später.

Von diesem gesetzmässigen Wachsthum im Kindesalter ist die Grössenzunahme auseinanderzuhalten, welche die Hydatide bei erwachsenen Personen dadurch erfahren kann, dass sich die in ihr befindlichen Reste des Müller'schen Ganges unter Absonderung eines flüssigen, mitunter colloiden Secretes sehr beträchtlich ausweiten. Dadurch wird nicht eine gleichmässige Vergrösserung der ganzen Hydatide, sondern nur eine Schwellung des betreffenden Antheiles derselben erzielt (Fig. 1). Durch diesen Umstand findet eine grosse Zahl von Formverschiedenheiten der Hydatide eine ausreichende Erklärung. Solche ausgeweitete Theile des Müller'schen Ganges können buckelförmige Erhebungen der Oberfläche bedingen, oder wohl in Folge allmähliger Abschnürung und unter chemischer Veränderung des Inhaltes nur mehr mittelst eines dünnen Stieles mit der Hydatide zusammenhängen, endlich sich ganz ablösen und die sogenannten „freien Körper" der Scheidenhaut darstellen.

Nach dem, was ich über die Form der ungestielten Hydatide beigebracht habe, scheint es mir zu weit gegangen zu sein, wenn man die Homologisirung dieser Hydatide mit dem trichterförmigen Endstück des Eileiters auch auf die bleibenden äusseren Gestaltverhältnisse ausdehnt. Homolog ist nur die Epithelschichte der

Hydatide mit der des Trichters der Tuba und der in der Hydatide allenfalls vorhandene aus cylindrischem Epithel geformte Canal mit dem Epithel des an den Trichter sich anschliessenden Theiles des Eileiters. Nicht homolog mit dem Trichter des Eileiters ist aber die von mehreren Autoren hervorgehobene, aber jedenfalls viel häufiger durch willkürliches Anspannen erzeugte, als natürlich vorhandene, trichterförmige Ausmündung des Canälchens der Hydatide. Derartige Trichter der Hydatide mit vorspringender Lippe sind nichts als nebensächliche und ganz unbeständige Faltungen der Oberfläche, welche an einer und derselben Hydatide auch doppelt vorkommen können und zur Ausmündung des Müller'schen Gangrestes durchaus nicht nothwendig in Beziehung stehen. Wenn auch die Mündung des letzteren einmal wirklich in das Bereich eines solchen Trichters fällt oder künstlich in dasselbe hineingezogen werden kann, so ist auch in diesem Falle die Umrandung des Trichters nicht vergleichbar mit dem Rande des Eileitertrichters, denn diesem letzteren entspricht, wie schon früher (S. 210) hervorgehoben wurde, immer nur der Rand des Cylinderepithels an der Haftstelle der Hydatide.

Von Anfang an ist die ungestielte Hydatide mit dem Mesodermgewebe des Hodens und des Nebenhodens gleichmässig in Verbindung. Schon vom sechsten Embryonalmonate an schliesst sie sich in der Regel mehr an den Hoden an, offenbar unter dem Einfluss der Überwölbung durch den Nebenhoden und der damit gesetzten Veränderung in dem Übergang der bindegewebigen Hüllen des Nebenhodens auf den Hoden. Die Erhaltung des Zusammenhanges mit dem Nebenhoden mittelst einer Falte der Serosa wird in einzelnen Fällen gewiss dadurch gefördert, dass sich der Uberrest des Müller'schen Ganges gegen den Kopf des Nebenhodens erstreckt. In einzelnen Fällen findet man bei Embryonen und Neugeborenen die ungestielte Hydatide von dem Hoden völlig abgelöst und auf der unteren Fläche oder an dem vorderen Rande des Nebenhodenkopfes aufsitzen. Dass eine derartige Verschiebung der Haftlinie vorkommen könne, ist an sich nichts besonders Auffallendes, wenn man bedenkt, dass die Verbindung der Hydatide mit dem Mesodermgewebe des Nebenhodens etwas Ursprüngliches ist und bezüglich des Überganges

der bindegewebigen Hüllmembranen von dem Hoden auf den Nebenhoden mancherlei Verschiedenheiten vorkommen, welche auf die Lage der Haftlinie (auch wenn diese ganz auf den Hoden fällt) einen bestimmenden Einfluss üben müssen.

Die gestielten Hydatiden.

Wie bekannt, erscheinen die gestielten Hydatiden bei erwachsenen Personen in ihrer typischen Form als kleine kugelförmige, birnförmige, spindelförmige oder walzenförmige Bläschen, welche mittelst eines längeren oder kürzeren, fadenförmigen, rundlichen oder leicht abgeplatteten Stieles am Kopf des Nebenhodens aufsitzen. Der längere Durchmesser des Bläschens beträgt gewöhnlich nicht mehr als 3—4 *mm*, der kürzere nicht mehr als 2—3 *mm*. Häufig ist das Bläschen noch viel kleiner, bis zur Grösse eines Mohnkorns. Der Stiel kann bis zu 10 *mm* Länge erreichen oder auch sehr kurz, selbst durch eine leichte halsartige Einschnürung an der Basis ersetzt sein. Ihr Standort ist die vordere, obere oder seitliche Fläche des Nebenhodenkopfes, recht häufig auch der untere Rand desselben, wo sie dann gewöhnlich nur der leicht verschiebbaren Serosa anhaftet. Ihr Vorkommen ist nicht ein so häufiges, wie das der ungestielten Hydatide. Ich habe sie an den notirten 105 Hoden von Erwachsenen im Ganzen 29 mal, also in 27·6 Procent der notirten Fälle gefunden, und zwar 21 mal nur je eine, 5 mal je zwei, zweimal je drei und einmal vier. Hinsichtlich der rechten und linken Seite ergab sich in der Häufigkeit des Vorkommens kein nennenswerther Unterschied.

Der Bau dieser typischen gestielten Hydatiden ist in allen Fällen ein übereinstimmender. Das Bläschen hat eine dünne bindegewebige Wand, welche aussen mit plattem, innen mit cylindrischem Epithel bekleidet ist. Der Stiel geht unter leichter Verbreiterung in die bindegewebige Wand des Bläschens über und erhebt sich ebenso mit einer leicht verbreiterten Haftstelle aus dem serösen Überzug des Nebenhodens. Er besteht aus fibrillärem Bindegewebe, ist oberflächlich mit Plattenepithel bedeckt und enthält ein gewöhnlich schon mit freiem Auge sichtbares Arterienstämmchen nebst einer Vene, welche er aus der

Tunica albuginea des Nebenhodens in die Wand des Bläschens leitet, in welcher ihre reichlichen Verzweigungen sich ausbreiten. Stets ist die Albuginea des Nebenhodens an der Haftstelle einer gestielten Hydatide von zahlreichen venösen und arteriellen Gefässen durchsetzt. Ein von Cylinderepithel dargestelltes Canälchen findet sich im Stiel dieser Hydatiden niemals. Der Innenraum des Bläschens ist daher stets vollkommen abgeschlossen, daher eine offene Verbindung mit den Samencanälchen des Nebenhodens niemals vorhanden. Dies gilt auch für jene Fälle, in welchen die Hydatide ohne eigentlichen Stiel, nur mittelst einer halsartigen Einschnürung haftet.

Der Inhalt des Bläschens ist gewöhnlich eine durch aufgeschwemmte Körnchen und runde Zellen leicht getrübte Flüssigkeit. Samenfäden kommen in ihr niemals vor. Einmal, bei einem 31 Jahre alten Manne, habe ich das Bläschen ganz prall mit geronnenem Blut erfüllt gesehen, welcher Umstand sich schon beim ersten Anblick dieser Hydatide durch die dunkelblaue Färbung derselben kundgab.

Abweichende Formen von gestielten Hydatiden finden sich viel öfter am Nebenhoden von Kindern und Embryonen, bei welchen nach meiner Schätzung ihr Vorkommen im Allgemeinen ein häufigeres ist, als bei erwachsenen Personen.

Zunächst findet man kürzere oder längere zapfenförmige, mit wenig verschmälerter Basis aufsitzende, sehr gefässreiche Hydatiden, in denen sich manchmal keinerlei Andeutung einer Lichtung, manchmal aber ein von Cylinderzellen begrenztes enges Canälchen oder ein grösserer gebuchteter Hohlraum nachweisen lässt. Eine freie Ausmündung des letzteren, welche Roth[1] bei ähnlichen Bildungen zuerst gesehen hat, habe ich in zwei Fällen sicher nachweisen können, ebenso trichterähnliche Anhängsel, wie sie derselbe Autor beschreibt. Auch kann ich bestätigen, dass die Oberfläche solcher Hydatiden nicht selten streckenweise oder ganz mit flimmerndem Cylinderepithel bekleidet und ähnlich, wie die der ungestielten Hydatide mit zahlreichen Furchen und Leistchen besetzt ist. Doch ist mir das nur in solchen Fällen vorgekommen, in welchen im Inneren des Ge-

[1] M. Roth, Baseler Festschrift, S. 73.

bildes ein mit Cylinderepithel bekleideter Hohlraum fehlte (Fig. 18). Solche Formen stellen in jeder Hinsicht Übergangsstufen zu der ungestielten Hydatide dar. Hieher dürfen auch mohnkorn- bis hirsekorngrosse, aus der Tunica albuginea ganz flach sich erhebende Knötchen gerechnet werden, welche einen bläschenförmigen von Cylinderepithel umgebenen Hohlraum einschliessen.

In anderen Fällen gestalten sich diese Gebilde zu lappenförmigen, breit aufsitzenden und in einen scharfen Rand auslaufenden Fortsätzen des Nebenhodenkopfes (Fig. 15 und 16). Ich habe solche dreimal bei Erwachsenen und viermal bei Kindern gesehen. Der äusseren Gestalt nach scheinen sie zwar nichts mit den Hydatiden gemein zu haben; bei der Präparation oder an Durchschnitten erweisen sie sich aber als Anhängsel des Nebenhodens, welche durch eine mächtige, sehr gefässreiche Schichte von Bindegewebe von den Samencanälchen des Nebenhodens getrennt sind, mit diesen keinerlei Verbindung zeigen, vielmehr einen oder zwei geschlossene, blasenförmige, von Cylinderepithel begrenzte Hohlräume einschliessen. Nahe der Basis dieser Lappen fanden sich an der unteren Fläche des Nebenhodenkopfes mehrere Durchschnitte von Canälchen, welche sich durch beträchtliche Weite und durch vielfach gebuchtete, dünne Wand von den Samencanälchen des Nebenhodens ganz auffallend unterschieden. Nach ihrer Lage und Beschaffenheit halte ich sie für Reste des Müller'schen Ganges. Eine offene Verbindung derselben mit den Hohlräumen der Hydatide war aber nicht erweisbar. Die Oberfläche dieser Lappen war in drei Fällen (2 Kinder, 1 Erwachsener), in welchen ich die mikroskopische Untersuchung ausgeführt habe, mit schönem Cylinderepithel bekleidet und stellenweise stark gefaltet. Ausser diesen lappenförmigen Fortsätzen fanden sich bei zwei Erwachsenen am Nebenhoden noch eine, beziehungsweise drei typische gestielte Hydatiden, aber keine ungestielte am Hoden vor. Bei allen vier Kindern war aber noch nebstdem je eine typische ungestielte Hydatide vorhanden, welche in zwei Fällen sogar eine sehr beträchtliche Grösse besass. Unter den beobachteten Umständen könnte man diese Gebilde entweder den gestielten oder den ungestielten Hydatiden an die Seite stellen; am besten werden sie aber wohl als Zwischenformen angesehen.

Ich will schliesslich noch erwähnen, dass sich in einzelnen Fällen bei Erwachsenen ein dünner, bindegewebiger Strang aus der vorderen Fläche oder vom unteren Rande des Nebenhodenkopfes erhebt, frei nach unten verlauft und sich an der vorderen oder seitlichen Fläche des Hodens unter leichter fächerförmiger Verbreiterung festheftet. Ich glaube, dass man einen solchen Strang als den Stiel einer gestielten Hydatide ansehen darf, welche letztere secundär an die seröse Bekleidung des Hodens angewachsen und geschwunden ist.

In Bezug auf die Deutung und Ableitung der gestielten Hydatiden bestehen zwei Anschauungen. Die ältere und allgemein verbreitete rührt von Kobelt[1] her. Nach ihr sind die ungestielten Hydatiden Überreste „derjenigen oberen Blinddärmchen des Wolff'schen Körpers, die ausser Verbindung mit dem Hoden geblieben“ und zu Hydatiden ausgedehnt und abgeschnürt worden sind.

Dem gegenüber vertritt in neuerer Zeit M. Roth[2] die Ansicht, dass die gestielten Hydatiden als die „Residuen multipler segmentaler Verbindungen zwischen Urniere und Leibeshöhle“, also als Hemmungsbildungen aufzufassen seien und auf die durch Wimpertrichter in die Bauchhöhle mündenden Segmentalgänge der Urniere zurückgeführt werden können. Gegen diese letztere Anschauung hat sich sehr bald Mihalkovics[3] ausgesprochen, mit Rücksicht darauf, dass offene Segmentaltrichter bei Amnioten nur in der Vorniere, nicht aber in der Urniere vorkommen. Die Entscheidung kann nur durch die directe Untersuchung der Entwicklung dieser Hydatiden herbeigeführt werden.

Nach meinen Beobachtungen, welche theils an Schnittserien theils an ganzen Nebenhoden von menschlichen Embryonen aus der 9.—12. Woche gewonnen wurden, ist die Entstehung der gestielten Hydatiden auf kugel- oder kolbenförmige Ausbuchtungen des Endtrichters des Müller'schen Ganges zurückzuführen.

---

[1] Kobelt, a. a. O., S. 9.
[2] M. Roth, Baseler Festschrift, S. 83.
[3] V. v. Mihalkovics, a. a. O., S. 85.

Schon Mihalkovics erwähnt diese lappigen Gebilde in der Umgebung der trichterförmigen Mündung des Müller'schen Ganges. Er hat sie sowohl bei weiblichen als bei männlichen Embryonen aus der in Rede stehenden Entwickelungsstufe beobachtet und als die Anlagen der Fimbrien des Eileiters bezeichnet. Sie sind nach ihm aus dem mesodermalen Gewebe (Stroma) der Urniere hervorgegangen.

Solche Fortsätze findet man in der That sehr häufig, und zwar im unmittelbaren Anschluss an den Trichter des Müller'schen Ganges, beziehungsweise an die bereits entstandene ungestielte Hydatide, später auch in einiger Entfernung von der letzteren (vergl. S. 208). Sie sind stets mit kurz cylindrischem Epithel bedeckt und bestehen im übrigen aus dem Mesodermgewebe des Wolff'schen Körpers, durch dessen Massenzunahme sie mehr und mehr vorgestülpt werden (Fig. 20). Niemals habe ich irgend einen Anhaltspunkt finden können, welcher auf eine directe oder indirecte Beziehung dieser Gebilde zu den Canälchen des Wolff'schen Körpers hätte schliessen lassen.

Sehr frühzeitig entwickeln sich in ihnen Blutgefässe, und parallel mit der Ausbildung eines arteriellen und venösen Stämmchens in jedem Fortsatze strecken sich diese sehr rasch in die Länge und gewinnen sehr bald die Form langgestielter Kölbchen (Fig. 22). Die Gemeinschaftlichkeit der Abstammung dieser Gebilde gibt sich dann noch immer dadurch kund, dass sie mit gemeinschaftlicher Basis in der Bindegewebshülle des Nebenhodens wurzeln und ihre arteriellen Gefässe aus einem gemeinschaftlichen Arterienstämmchen beziehen. Erst mit der allmäligen Grössenzunahme des Nebenhodenkopfes rücken sie weiter auseinander und gewinnen das Ansehen selbstständiger Gebilde. Dass sich von den erwähnten Anhängen des Endtrichters in vielen Fällen nur einer, in der grossen Mehrzahl der Fälle aber gar keiner zur gestielten Hydatide ausbildet, mag wohl darin begründet sein, dass die betreffenden Blutgefässe nicht zur Entwickelung kommen. Auch das Verhalten der Epithelfortsätze an sich dürfte in manchen Fällen der Ausbildung von Hydatiden von vornherein nicht günstig sein. Aus einer grösseren Zahl von Präparaten lässt sich entnehmen, dass das ursprüngliche Epithel der Trichterfortsätze jedenfalls nicht in demselben Masse wächst,

wie das Mesodermgewebe und daher bald nur mehr auf das kolbige Endstück des Fortsatzes beschränkt ist oder von dem Bindegewebe völlig überwuchert wird, so dass es ganz in das Innere des Kölbchens gedrängt wird. In diesem Falle wird der Randtheil des Cylinderepithels gehoben und über die frühere Kuppe des Kölbchens vorgedrängt, so dass die letztere nun in eine trichterförmige Vertiefung zu liegen kommt; das freie Ende der Hydatide erhält die Gestalt eines offenen Kelches. Dieser ist in einzelnen Fällen bleibend, häufiger aber schliesst sich der Rand des Kelches zu einer Blase, wodurch die typische Form der gestielten Hydatide zustande kommt.

Diese auf Grund unmittelbarer Beobachtungen an einem reichlichen Materiale gewonnene Vorstellung über die Entstehung der gestielten Hydatiden ist geeignet, auch alle die verschiedenen Zwischenformen zwischen diesen und den ungestielten Hydatiden zu erklären, und stellt eine nahe Verwandtschaft zwischen den beiden scheinbar so verschiedenen typischen Formen derselben fest. Beide entstammen im Wesentlichen derselben Anlage, die ungestielten dem trichterförmigen Ende des Müller'schen Ganges selbst, die gestielten den lappigen Anhängen dieses Trichters. Bei der Ausbildung beider ist dem Wachsthum des mesodermalen Bindegewebes des Wolff'schen Körpers und einer reichlichen Blutgefässbildung eine entscheidende Rolle zugedacht. Der Vorgang bei der Ausbildung der typischen Form ist aber in beiden Fällen gerade entgegengesetzt. Bei der ungestielten Hydatide bildet das Endstück des Müller'schen Ganges ursprünglich den axialen Theil des bindegewebigen Höckerchens und das Epithel breitet sich von der Mündungsstelle über die Oberfläche des Höckerchens aus. Bei den gestielten Hydatiden bildet sich bald ein Arterien- und ein Venenstämmchen zum Axengebilde des Höckerchens heran und das ursprünglich an der Oberfläche haftende Cylinderepithel wird durch das wuchernde Bindegewebe in das Innere gedrängt und schliesslich zur Blase abgeschlossen. Die Zwischenformen sind durch Stehenbleiben auf einer gewissen Stufe der Ausbildung und die lappenförmigen Anhänge des Nebenhodens durch aussergewöhnliche Verbreiterung der Hydatide an der Basis zu erklären. Selbst die nicht selten vorkommenden einfachen fadenförmigen und die von

Luschka zuerst beschriebenen zottenartigen, sehr gefässreichen Anhänge der Scheidenhaut, deren Lieblingssitz der obere Pol des Hodens, der Kopf des Nebenhodens und insbesondere der untere Rand des letzteren, also die Standorte der Hydatiden, sind, können ohne Bedenken als verkümmerte, beziehungsweise entsprechend den Blutgefässstämmchen verzweigte Reste gestielter Hydatiden aufgefasst werden, bei welchen das ursprüngliche Cylinderepithel vollkommen geschwunden ist.

Erklärung der Abbildungen.

Öfters wiederkehrende Bezeichnungen:
A. Arterienzweig.
Bl. Blutgefässe.
F. Fortsatz des Nebenhodens.
g. H. gestielte Hyatide.
u. H. ungestielte Hyatide.
Ho. Hoden.
L. Lappenförmiger Anhang an dem Trichter des Müllerschen Ganges.
M. G. Müller'scher Gang.
M. R. Rest des Müller'schen Ganges.
N. Canälchen des Nebenhodens.
P. Paradidymis.
T. Trichterförmiges proximales Ende des Müller'chen Ganges.
W. Canälchen des Wolff'schen Körpers.
W. G. Wolff'scher Gang.

Fig. 1. Grosse, gelappte ungestielte Hydatide mit mehreren blasigen Hohlräumen, im horizontalen Durchschnitt. Von dem linken Hoden eines 52 Jahre alten Mannes. 14mal vergrössert.

Fig. 2. Rechter Hoden und Nebenhoden eines 16 Jahre alten Knaben mit dem frei gelegten Überrest des Müller'schen Ganges. Natürl. Grösse.

Fig. 3. Ungestielte Hydatide des linken Godens von demselben Individuum im sagittalen Durchschnitt. An der Haftstelle ist der eintretende Überrest des Müller'schen Ganges getroffen. 16mal vergrössert.

Fig. 4. Überrest des Müller'schen Ganges von dem linken Hoden des 16 Jahre alten Knaben im Längsschnitte. Reichert Syst. 2, Oc. 4.

Fig. 5. Dasselbe Object im Querschnitte. So wie in der vorigen Figur bedeutet S die Schichte glatter Muskelfasern. Reichert Syst. 4, Oc. 3.

Fig. 6. Rechter Hoden eines 45 Jahre alten Mannes. In dem freien Rande des Nebenhodens ist nach Aufhellung mit essigsäurehältigem Alkohol und Glycerinzusatz der Rest des Müller'schen Ganges in Verbindung mit der ungestielten Hydatide sichtbar. Natürliche Grösse.

Fig. 7. Rechter Hoden und Nebenhoden eines 15 Jahre alten schwächlichen Knaben mit dem Überreste des Müller'schen Ganges in Verbindung mit der ungestielten Hydatide. Ansicht von oben. Natürliche Grösse.

Fig. 8. Ein ähnliches Präparat von einem 31 Jahre alten Manne. V. a. Vas aberrans Halleri. Ansicht von vorne.

Fig. 9. Linker Hoden eines 43 Jahre alten Mannes mit freigelegten Coni vasculosi des Nebenhodens. Es bestand der Anschein eines directen Zusammenhanges der ungestielten Hydatide mit dem vordersten Ductulus efferens (D. e.). Natürl. Grösse. (Vergl. S. 17).

Fig. 10. Linker Nebenhoden eines etwa 9 Wochen alten menschlichen Embryo, im Ganzen mit Nelkenöl aufgehellt. Gl. Gefässknäuel. 30mal vergrössert.

Fig. 11. Oberster Theil des linken Nebenhodens eines 9 bis 10 Wochen alten menschlichen Embryo. Wie in der vorstehenden Figur dargestellt. Reichert Syst. 4, Ocul. 3.

Fig. 12. Sagittaler Durchschnitt durch den oberen Theil des Hodens und Nebenhodens, von einem menschlichen Embryo aus der ersten Hälfte des 4. Monates (8·5 *cm* Körperlänge). Bei T. Anlage der ungestielten Hydatide. Reichert Syst. 6, Ocul. 2.

Fig. 13. Längsdurchschnitt durch den Kopf des Nebenhodens, von einem menschlichen Embryo aus dem Anfang des 5. Monates (13·8 *cm* Körperlänge) mit der ungestielten Hydatide und der Anlage einer gestielten Hydatide (L). Vergrösserung wie bei Fig. 12.

Fig. 14. Längsdurchschnitt durch den lateralen Rand des Nebenhodens, von einem menschlichen Embryo aus der ersten Hälfte des 5. Monates (15·1 *cm* Körperlänge) mit der ungestielten Hydatide. Der Müller'sche Gang ist annähernd der Länge nach getroffen. Reichert System 4, Ocul. 3.

Fig. 15. Rechter Hoden und Nebenhoden eines 10 Tage alten Kindes von 45 *cm* Körperlänge. Drei lappenförmige Fortsätze des Nebenhodenkopfes nebst einer ungestielten Hydatide. $2^1/_4$mal vergrössert.

Fig. 16. Linker Hoden und Nebenhoden eines 28 Jahre alten Mannes mit einem zweilappigen Fortsatz des Nebenhodens und drei gestielten Hydatiden. Eine typische ungestielte Hydatide war nicht vorhanden. Natürl. Grösse.

Fig. 17. Sagittaler Durchschnitt durch den vordersten Theil des Nebenhodenkopfes und durch einen von demselben ausgehenden lappenförmigen Fortsatz. Der letztere enthält zwei grosse mit Cylinderepithel bekleidete Räume. Von dem linken Hoden eines 44 Jahre alten Mannes. 10mal vergrössert.

Fig. 18. Längsdurchschnitt durch den linken Nebenhodenkopf eines neugeborenen Knaben von 52 *cm* Körperlänge. An diesem haften eine ungestielte und eine gestielte Hydatide. Auch die letztere ist an

einem grossen Theil ihrer Oberfläche mit Cylinderepithel bekleidet und enthält ebenso wie die ungestielte Hydatide keine Spur eines Hohlraumes. 10mal vergrössert.

Fig. 19. Oberer Theil des rechten Nebenhodens, von einem menschlichen Embryo aus der 10. Woche. Wie in Fig. 10 behandelt. 30mal vergrössert.

Fig. 20. Ebendasselbe von einem 10—11 Wochen alten menschlichen Embryo. Reicherts Syst. 4, Ocul. 2. Die Grenzlinien des Trichters des Müller'schen Ganges sind wegen ungenügender Durchsichtigkeit des Präparates nicht zu erkennen.

Fig. 21. Rechter Hoden und Nebenhoden eines menschlichen Embryo aus der Mitte des 6. Monates. (26 *cm* Körpergrösse.) In frischem Zustande in der Ansicht von vorne gezeichnet. Vier gestielte und eine ungestielte Hydatide. 8 mal vergrössert.

Fig. 22. Drei gestielte Hydatiden des vorigen Objectes bei 27facher Vergrösserung.

Toldt: Die Anhangsge

Taf. I.

Fig. 7.

P.

M.R.

u.H.

Fig. 8.

M.R.

u.H.

V.a

Fig. 9.

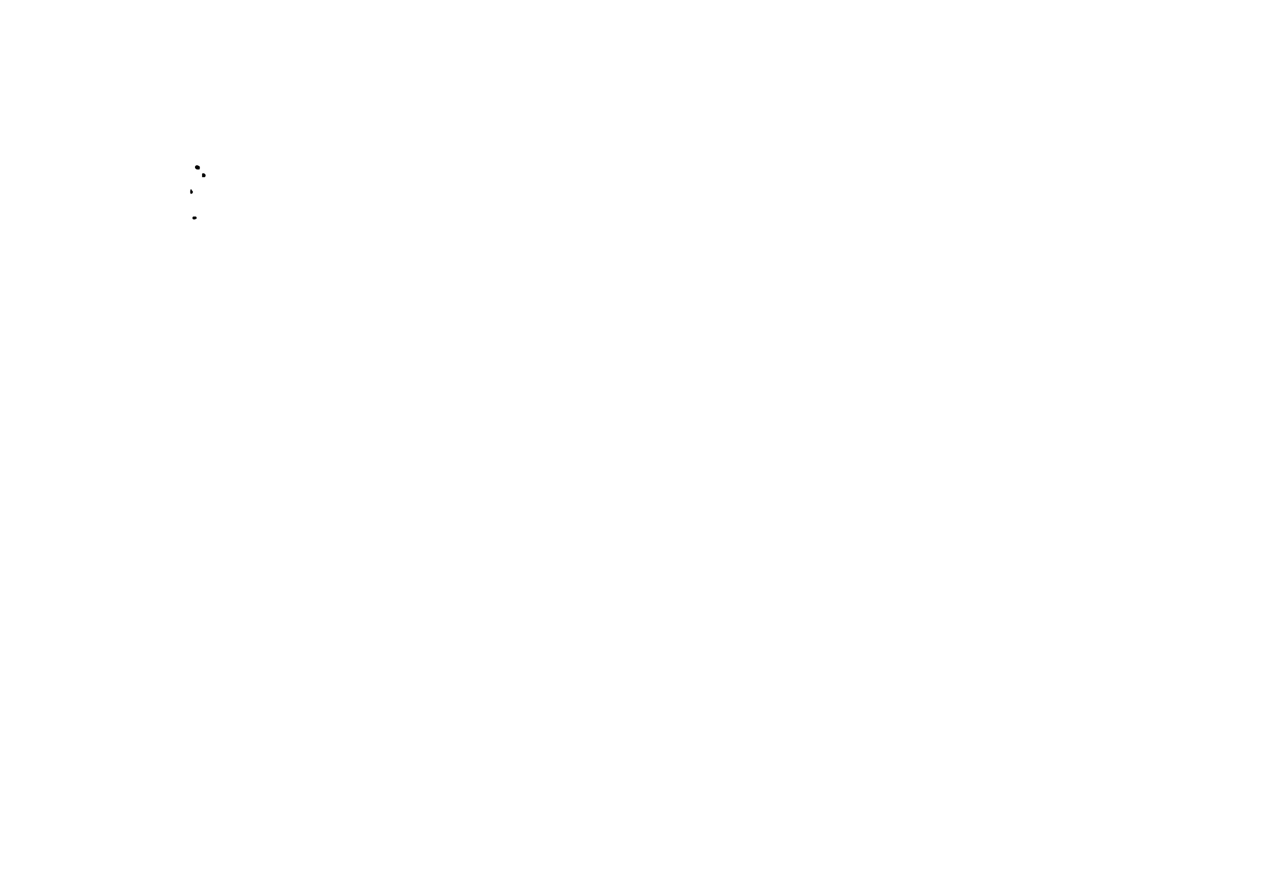
D.e.

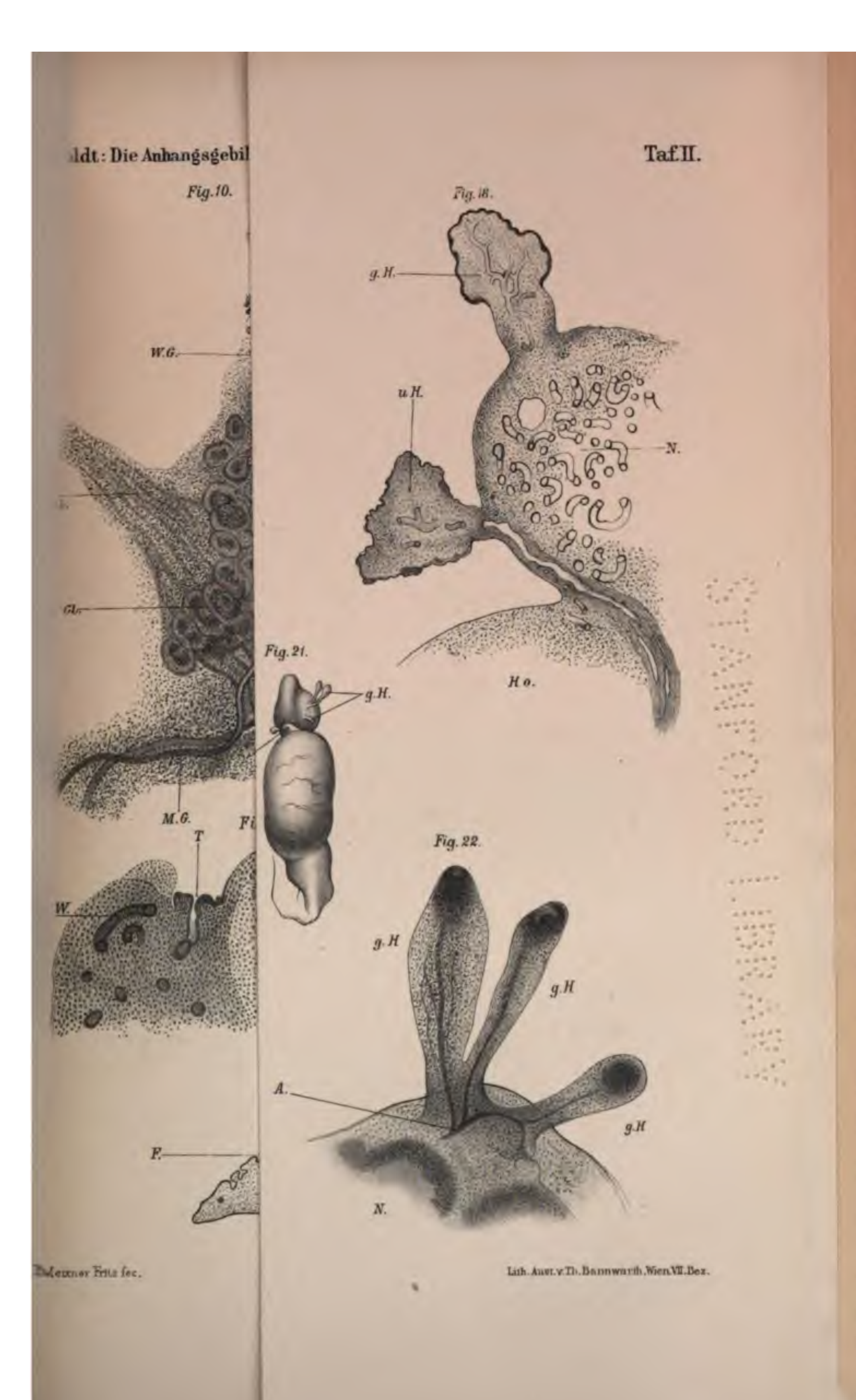
u.H.

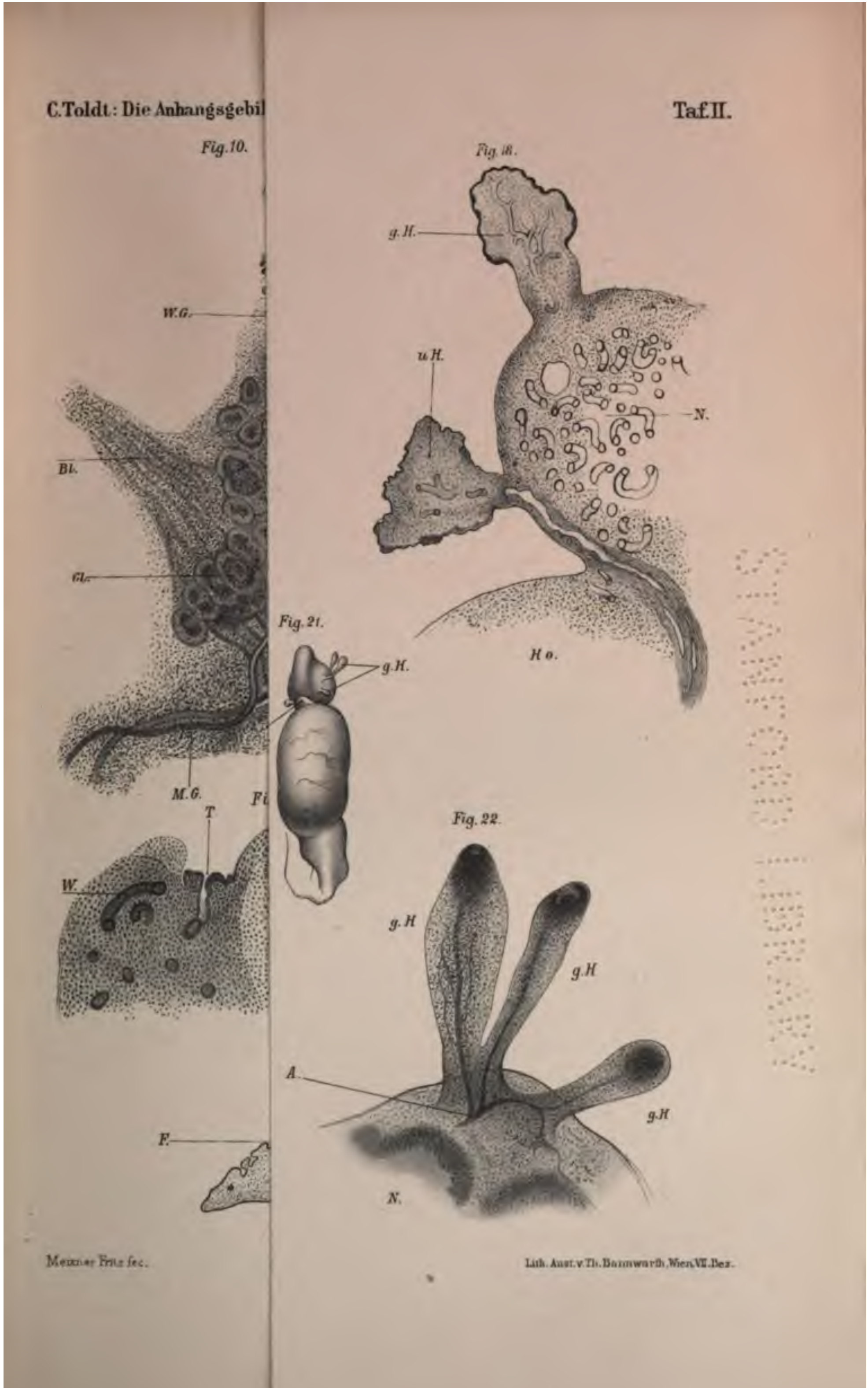
M.R.

Bl.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.

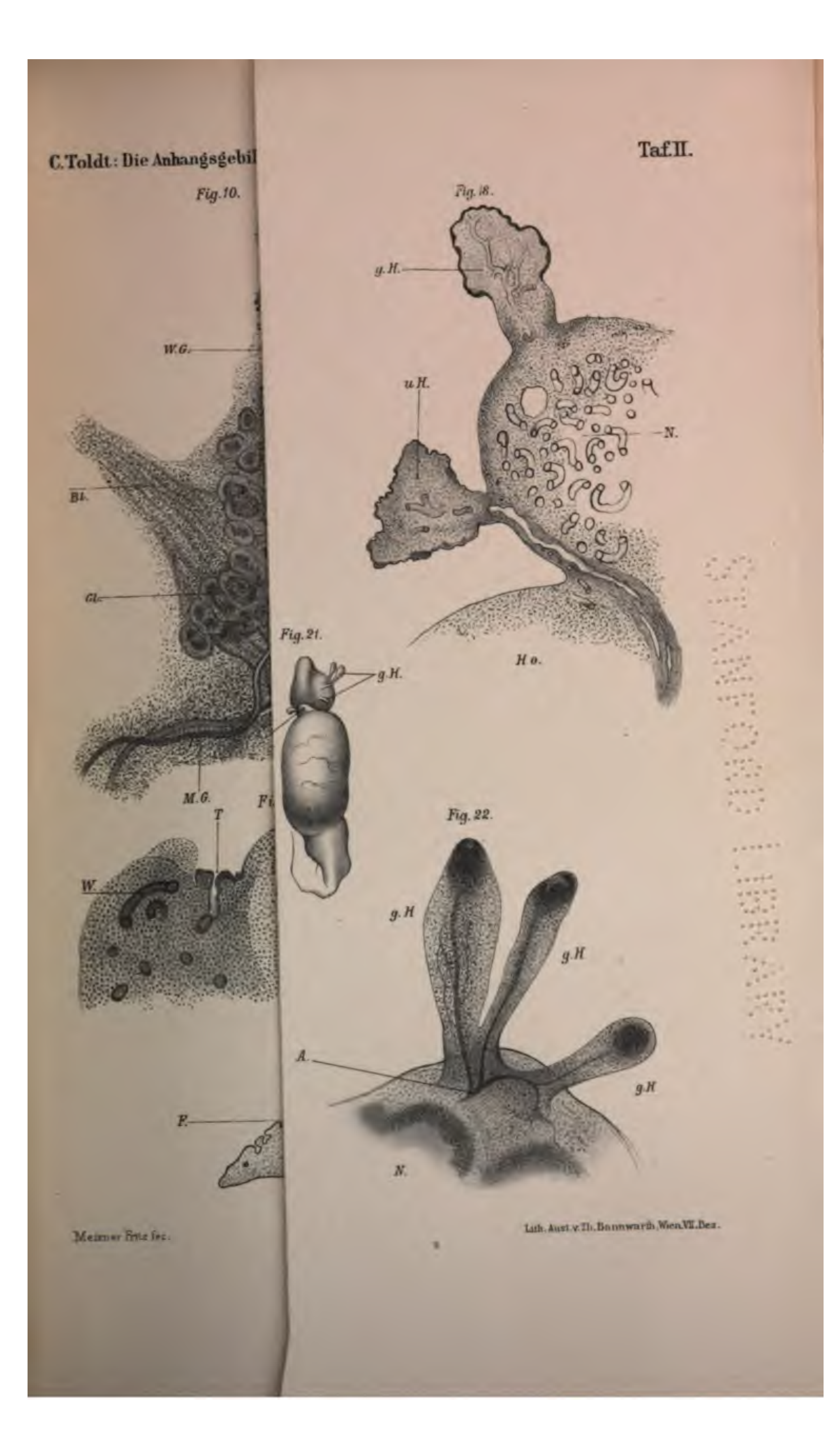



ldt: Die Anhangsgebil
Taf.II.
Fig.10.
W.G.
Gl.
M.G.
Fi
T
W.
F.
Fig.18.
g.H.
u.H.
N.
Ho.
Fig.21.
g.H.
Fig.22.
g.H
g.H
g.H
A.
N.
Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien VII. Bez.



Meixner Fritz fec.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.



Meixner Fritz fec.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. VI. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

XIII. SITZUNG VOM 4. JUNI 1891.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer in Wien übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz, betitelt: „Oxydationsversuche in der Chinolinreihe", von G. v. Georgievics.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Constantin Freih. v. Ettingshausen übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Franz Krašan in Graz verfasste Abhandlung, betitelt: „Untersuchungen über Deformationen im Pflanzenreiche".

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Über die Ringfunctionen".

Der Secretär legt eine von Prof. Wilhelm Binder in Wiener-Neustadt eingelangte Abhandlung vor, betitelt: „Zur Theorie der circularen Planeurven dritter Ordnung vom Geschlechte $p = 0$".

Herr Prof. Dr. J. Puluj in Prag zeigt an, dass er die in den Sitzungen vom 23. April und 8. Mai l. J. vorgelegten beiden Arbeiten in eine Abhandlung vereinigt habe und übersendet dieselbe unter dem Titel: „Über die Wirkungen gleichgerichteter sinusartiger elektromotorischer Kräfte in einem Leiter mit Selbstinduction".

Herr Johann Robitschek, emerit. Hochschul-Assistent in Baden (bei Wien) übersendet eine Mittheilung über die *Phylloxera vastatrix* und übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Bern von Prof. St. v. Kostanecki und E. Schmidt: „Über das Gentisin". (II. Mittheilung.)

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht zwei Abhandlungen von Dr. Maximilian Sternberg:

1. „Die Hemmung, Ermüdung und Bahnung der Sehnenreflexe im Rückenmarke."
2. „Über die Beziehung der Sehnenreflexe zum Muskeltonus."

Über den apoplectischen Anfall

von

Prof Dr. **A. Adamkiewicz.**

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1891.)

Jeder plötzlich eintretende Bluterguss im Gehirn ist mit krankhaften Symptomen verbunden, deren Gesammtheit man seiner Gewaltsamkeit wegen als den „apoplectischen Anfall“, oder den „apoplectischen Insult“ bezeichnet.

Das hervorstechende Symptom dieses Anfalls ist neben gewissen, theils bleibenden, theils vorübergehenden Lähmungserscheinungen der blitzartig schnell eintretende Verlust des Bewusstseins.

Und weil mit ihm jede Willenserregung, jeder Einfluss auf die Musculatur schwindet, bricht der Körper im Moment des Insultes machtlos zusammen.

Alle übrigen den Insult begleitenden Symptome sind unbeständig und als solche für den Insult selbst nur Begleiterscheinungen.

Während diese ihre specielle, durch die Localisationslehre erklärte und durch den Insult vermittelte Ursache haben, wird der Schlag selbst, der Insult oder Anfall, d. h. der Bewusstseinsschwund und der damit verbundene Zusammenbruch des Kranken auf Gründe allgemeiner Natur zurückgeführt.

Man sieht als solche Gründe die plötzliche Änderung an, welche der Bluterguss in den physikalischen Verhältnissen des Schädelinnern anregt.

Er vermehre, so war die älteste Ansicht, vertreten beispielsweise durch Männer, wie den Physiker Fechner, die Kliniker

Andral, Abercombie, den Inhalt der Schädelhöhle. Der Raum, den er einnehme, bilde sich auf Kosten „der leicht zusammendrückbaren Blutgefässe“ des Gehirnes. Und es entstehe so Anämie dieses Organes.

Die plötzlich eintretende Anämie aber beraube das Gehirn schlagartig aller seiner Functionen. Und so bilde sich der Insult.

In neuester Zeit ist diese physikalische Auffassung des apoplectischen Insultes am weitgehendsten durch Wernicke[1] ausgebaut worden.

Man solle sich, sagt dieser Autor, ein grösseres, in sich geschlossenes, mit Flüssigkeit gefülltes Gefäss und eine Röhre vorstellen, die einerseits von einem bestimmten Druckgefäss aus gespeist werde und anderseits in jenes geschlossene Gefäss eintrete. Ungefähr die gleichen Verhältnisse beständen zwischen dem Schädel, der dem geschlossenen Glasgefäss entspräche und den Arterien des Gehirnes, — den Röhren, denen hier durch das Herz eine bestimmte Druckhöhe ebenso vermittelt werde, wie dort den Röhren durch das Druckgefäss.

Wie sich nun, meint Wernicke, in jenem künstlichen Apparat der Druck der Röhre dem Glasgefäss mittheile, sobald zwischen Röhre und diesem eine Communication entstände, so theile sich der Druck der Gehirnarterien dem Schädelinnern mit, sobald ein Hirngefäss zerreisse und seinen Inhalt in den Schädelraum entleere.

Nun betrage der Druck auch in den kleinen Hirngefässen ungefähr ebenso viel, wie in der Carotis, — 150—200 *mm* Hg. Im Schädel selbst aber herrsche ein Druck von nur 8—10 *mm* Wasser. Es erfahre demnach die Hirnmasse bei einer Hirnblutung die enorme Drucksteigerung um beinahe die ganze Druckhöhe der Carotis. Und weil nach Versuchen von Pagenstecher und Leyden schon ein viel geringerer Druck, nämlich 130 *mm* Hg, genüge, um bei Thieren auf künstlichem Wege Bewusstlosigkeit zu erzeugen, so müsse jene plötzliche Drucksteigerung (von 8—10 *mm* Wasser auf 150—200 *mm* Hg) bei einer Apoplexie vollkommen ausreichen, das Zustandekommen des apoplectischen Insultes zu erklären.

---

[1] Lehrbuch der Gehirnkrankheiten, Cassel und Berlin, 1881. Bd. II, S. 23.

Der Beweis, dass dem so sei, — ja, dass die Drucksteigerung nicht nur die erkrankte Hemisphäre, sondern sogar das ganze Gehirn betreffe, liege darin, dass nicht nur die apoplectische Hemisphäre, sondern auch, wenngleich im geringeren Masse, die andere und selbst die Organe der hinteren Schädelgrube bis zur Oblongata hin bei der Apoplexie litten, wie beispielsweise die vorübergehenden Aphasien bei Blutergüssen in die rechte Hemisphäre und das Auftreten von Zucker und Eiweiss auch ohne directe Betheiligung des verlängerten Markes, auf das deutlichste darthäten.

Neben dieser plötzlichen Drucksteigerung in der Schädelhöhle von 8—10 *mm* H_2O auf 150—200 *mm* Hg während eines intracraniellen Blutergusses wirke zur Erzeugung des apoplectischen Insultes noch ein zweites Moment mit — die mechanische Kraft des sich ergiessenden Blutes.

Wernicke bezeichnet diesen zweiten Factor als das „traumatische Moment" der Blutung und macht ihn von dem Blutdruck des zerrissenen Gefässes abhängig.

Weil nun das Hauptgefäss für die Hirnblutungen, die „artère de l'hémorrhagie cérébrale" Charcot's, beiläufig eine Arterie, die aus den Blutgefässstämmen der Basis entspringt, die substantia perforata anterior durchbricht und zwischen der Aussenfläche des Linsenkernes, speciell dessen drittem Theile und der äusseren Kapsel in die Höhe steigt, 15 *mm*, die Arterien des Hirnmantels dagegen im Mittel nur 6—8 Hundertstel eines Millimeters im Durchschnitt betragen und weil der Blutdruck bekanntlich ein Quotient der Gefässlichtung ist; — so erklärt Wernicke die Thatsache, dass Blutungen im Hirnstamm mit heftigerem Insult einzusetzen pflegen, als Blutungen im Bereich des Hirnmantels, aus der Thatsache, dass Blutungen aus den grösseren Gefässen des Hirnstammes ein grösseres „traumatisches Moment" entwickelten, als solche aus den kleineren Arterien des Hirnmantels.

So sind es also, kurz gesagt, zwei Umstände, welche nach Wernicke den Schlaganfall hervorbringen: 1. Die durch den Austritt des Blutes in die Gehirnsubstanz hervorgerufene plötzliche Steigerung des intracraniellen Druckes von fast 0 auf 150 und mehr Millimeter Hg und 2. die mechanische Kraft, oder

der Stoss, welchen das aus dem verletzten Gefäss austretende Blut auf die verletzte Gehirnsubstanz ausübt.

Diese Anschauungen können nicht als den Thatsachen entsprechend angesehen werden.

Schon Nothnagel[1] spricht seine Bedenken gegen eine mechanische Erklärung des apoplectischen Insultes aus und stützt dieselben auf die Thatsache, dass kleine Blutergüsse einen solchen hervorbringen können, und grosse es nicht immer zu thun brauchen. Beständen mechanische Gründe für die Entstehung des Insultes, so müsste zwischen ihnen, d. h. zwischen der Stärke des Schlaganfalles und der Grösse des cerebralen Extravasates eine gewisse Proportionalität bestehen.

Nothnagel wirft daher gar die Frage auf, ob dem apoplectischen Insult nicht vielleicht gar eine Hyperämie des Gehirnes zu Grunde liege, und kommt zu dem Schluss, dass Wernicke's Hypothese ebensowenig, wie die Trousseau's vom étonnement cérébral, sowie Jackson's Annahme eines Shock und Jaccond's einer Neurolysie zur Erklärung der Erscheinungen des apoplectischen Anfalles sich irgendwie beweisen liessen, und dass überhaupt „die hämorrhagische Apoplexie in ihren physiologischen Verhältnissen noch nicht so aufgeklärt sei, wie man das häufig anzunehmen pflege."

Dass thatsächlich weder Druck, noch Stoss bei einem Bluterguss für das Zustandekommen des Insultes die massgebenden Factoren sein können, das geht mit aller Klarheit schon daraus hervor, dass ein apoplectischer Anfall mit allen ihm eigenthümlichen Symptomen auch bei venösen Blutungen und selbt dann zu Stande kommt, wenn eine Gehirnblutung überhaupt nicht stattfindet. So erzeugt die Embolie eines Hirngefässes genau denselben apoplectischen Anfall, wie eine Ruptur desselben, und doch kann man bei einer Embolie weder von einer abnormen Druck- noch einer anderen mechanischen Wirkung des Blutes auf das Gehirn sprechen.

Es lässt sich aber auch die Unrichtigkeit der speciellen Deductionen Wernicke's nachweisen.

---

[1] Ziemssen's Handbuch d. spec. Pathol. u. Ther. I. Aufl., Bd. XI. Erste Hälfte. Leipzig, 1876. S. 1889.

Wenn die Kraft, mit welcher Blut aus einem geborstenen Hirngefäss in das Gehirn einbricht, oder das „traumatische Moment“, wie Wernicke sie nennt, ein wichtiger Factor des apoplectischen Insultes und vom Blutdruck des geborstenen Gefässes abhängig wäre, dann müssten 1. Blutungen aus gleich grossen Gefässen, in welchem Hirntheil sie auch immer stattfänden, immer bezüglich des apoplectischen Insultes von gleichem Werth sein. — 2. Müsste die Intensität des apoplectischen Insultes in directem Verhältniss zur Grösse der Hirnblutung stehen, da man im Allgemeinen doch annehmen kann, dass die Grösse einer Hirnblutung mit der Grösse des blutenden Gefässes und also auch mit dem Blutdruck wächst. Endlich müsste 3. jede Blutung, ob sie gross oder klein ist, immer den gleichen Insult hervorbringen, da doch Wernicke die Annahme macht, dass der Blutdruck der Carotis (von 150—200 *mm* Hg) noch in den kleineren Hirngefässen, also von der Carotis ab bis zu ihnen zu finden sei. Das alles findet aber thatsächlich nicht statt. Und Wernicke selbst weist (S. 31) darauf hin, dass bezüglich des Verhältnisses zwischen Insult einerseits, Grösse und Lage der ihn erregenden oder nicht erregenden Blutung, eine geradezu vollkommene Willkür herrscht.

Und daraus folgt, dass ein traumatisches Moment als ein massgebender Factor des Insultes nicht gelten kann.

Es bleibt uns nun noch zu prüfen übrig, wie es mit der Annahme steht, dass die Hauptursache des apoplectischen Insultes die plötzliche Übertragung des Druckes vom blutenden Gefäss auf die gesammte Masse des Gehirnes sei, — die Steigerung der intracraniellen Spannung von 8—10 *mm* H_2O auf 150—200 *mm* Hg im Augenblick der Blutung.

Dieser Annahme fehlt vollends jede thatsächliche Basis.

Was zunächst den Vergleich Wernicke's zwischen einem apoplectischen Hirn und einem mit einem Röhrensystem communicirenden, mit Flüssigkeit gefüllten, in sich geschlossenen Glasgefäss betrifft, so lassen sich zwischen jenem Hirn und diesem Apparat nicht einmal elementare Vergleichungen anstellen.

Wernicke weist zwar selbst darauf hin, dass die Hirnmasse „nicht geradezu flüssig“ und der Schädel nicht ein geschlossenes Gefäss sei, weil er ja doch „mit dem Wirbelcanal communicire“.

Aber er übersicht es, dass die lebende Gehirnmasse in ihrem physikalischen Verhalten mit einer Flüssigkeit überhaupt nicht verglichen werden darf, und dass der Vergleich des Schädels mit einem geschlossenen Glasgefäss die Erkenntniss der wahren Verhältnisse nicht nur nicht fördert, sondern geradezu irreführt.

Während nämlich für jede Flüssigkeit das Gesetz gilt, dass es den Druck nach allen Richtungen gleichmässig fortpflanzt, steht für die lebende Nervenmasse gerade das entgegengesetzte Gesetz fest, dass es einen auf dasselbe wirkenden Druck aufhebt und seine Fortsetzung nach irgend einer Seite hin hindert. Und das bewirkt sie vermöge ihrer Eigenschaft, sich an der Stelle des Druckes zu verdichten und so die Wirkung des Druckes auf die Nachbarschaft zu paralysiren. Die Veränderungen, die hierbei in der Nervensubstanz platzgreifen, habe ich an einem anderen Ort[1] genauer beschrieben und unter dem Namen der „Condensation“ zusammengefasst.

Tritt also Blut aus einem geborstenen Gefässchen in die Nervensubstanz, so geschieht physikalisch an der Stelle der Blutung nichts anderes, als dass sich die Gewebselemente der nächsten Umgebung des Blutherdes zusammendrängen und so dem extravasirten Blut Platz machen. Von einer Uebertragung des Blutdruckes vom geborstenen Gefäss auf die gesammte Hirnmasse kann aber um so weniger die Rede sein, als das extravasirte Blut selbst im Moment seines Austrittes aus dem Gefässe jeden Druck verliert und nur noch vermöge seines Volumens und derjenigen Kraft wirkt, welche ihm der Blutstrom im Moment des Extravasirens mittheilt.

Und was den Schädel betrifft, so ist derselbe nicht bloss, wie Wernicke bemerkt, nach dem Wirbelcanal zu geöffnet, sondern er ist ein poröser Knochen, der überhaupt nirgends geschlossen ist.

Arterien, Venen und Lymphgefässe durchziehen ihn in tausenden und abertausenden Canälen. Und seine Diploë ist ein weiter venöser Sinus, der nach innen mit dem Raum des Schädels in vollkommen freier Verbindung steht und nach aussen in die

[1] Die Pathologie der Hirncompression. Sitzgsber. der k. Akad. d. W. zu Wien. Bd. 88. 1883.

grossen Venen des Halses seinen Inhalt in ungebundenster Freiheit abführt.

Desshalb fliesst, wie ich[1] das habe zeigen können, nicht nur der überschüssige Liquor, sondern überhaupt jede Flüssigkeit, die im Schädel entsteht oder künstlich in den Schädel gepresst wird, frei in die Sinus und von dort in die Venen des Halses ab, — sobald sie nur an den Druck des venösen Blutes heranreicht.

Dieser Druck aber ist sehr niedrig, 5 höchstens 15 *mm* Hg.

Da das derjenige Druck ist, welcher unter normalen Verhältnissen in den Venen des Schädels herrscht, da der normale Venendruck den Abfluss des Blutes aus den Capillaren regulirt und so auch den Zufluss aus den Arterien beherrscht; so ist hieraus leicht ersichtlich, wie der normale Venendruck im Schädel von 5—15 *mm* Hg ein Hauptfactor für die arterielle Strömung im Gehirn und also auch für seine Ernährung ist.

Eine Erhöhung des so niedrigen normalen Venendruckes im Schädel ist desshalb für die Ernährung des Gehirnes ein sehr gefährliches Ereigniss.

Und man braucht desshalb nur eine Flüssigkeit durch eine Trepanöffnung in den Schädel zu treiben mit einem Druck der im Schädel selbst nur den Venendruck um ein Weniges übersteigt, um sofort das Gehirn zu tödten.

Es sind dann, wie das Experiment sehr scharf beweist, drei Momente, durch die eine solche Flüssigkeit den Tod herbeiführt.

Aus den überflutheten Venen tritt Flüssigkeit zuerst in die Lymphgefässe und dann unter die Arachnoidea und erzeugt Gehirnödem, das die Nervenelemente lähmt.

Der hohe Venendruck stört den arteriellen Zufluss zu den Gehirncapillaren und unterbricht die Versorgung derselben Elemente mit sauerstoffhaltigem Blut.

Der Inhalt endlich der überflutheten Venen dringt, wie sich das leicht nachweisen lässt, retrograd bis in das rechte Herz und stört es durch Überfluthung in seiner regulären Thätigkeit.

---

[1] Über das Wesen des „vermeintlichen Hirndruckes“ und die Principien der Behandlung der sog. „Hirndrucksymptome“ Diese Berichte, November 1890. Bd. 99.

So erträgt das Gehirn wohl an einer local begrenzten Stelle einen Druck von gewisser Höhe, weil die Gehirnsubstanz compressibel ist und bei einem räumlich begrenzten Druck die Circulation im Gehirn nicht leidet.

Aber eine allgemeine, den ganzen Schädelinhalt treffende Drucksteigerung verträgt sie nicht. Und es kann im Schädel kein höherer Druck bestehen, als der von der Natur eingesetzte, wenn nicht sofort der Tod eintreten soll.

Dieser Druck aber ist sehr gering, und beträgt nur 5 bis 15 *mm* Hg.

Wie seltsam muss dieser Thatsache gegenüber die Meinung erscheinen, es müsse im Schädel der Druck auf 150—200 *mm* Hg steigen, um vorerst nur Bewusstseinsverlust zu erzeugen.

Wernicke beruft sich auf alte Versuche, nach denen erst bei einem Einpressen einer Flüssigkeit in den Schädel mit einem Druck von 130 *mm* Hg es gelungen sein soll, Thiere zu betäuben.

Solche Versuche beschreiben allerdings Leyden und Pagenstecher, aber es handelt sich hier um einen augenscheinlichen Irrthum in der Deutung dieser Versuche.

Man kann zweifellos bei Thieren eine Art von Bewusstseinsverlust erzeugen, wenn man in ihre Schädel durch eine Trepanöffnung Flüssigkeiten mit einer Kraft von 130 *mm* Hg presst. Aber diese Kraft gibt nicht die Spannung an, welche die in den Schädel gepresste Flüssigkeit im Schädel selbst erreicht, sondern nur die Kraft, die man anwenden muss, um einer Flüssigkeit im Schädel nur den niedrigen Druck der darin befindlichen Venen zu ertheilen.

Und anderseits lässt sich nachweisen, dass, wenn man mit einem Druck von selbst 200 *mm* Hg so auf das Gehirn eines Thieres einwirkt, dass dessen venöser Kreislauf dadurch nicht geschädigt wird, derselbe keinen apoplectischen Anfall, höchstens geringe Reizungserscheinungen, wie Nystagmus, leichte Muskelerregungen hervorruft.

Das erreicht man aber nicht, wenn man durch eine Trepanöffnung in den geschlossenen Schädel Flüssigkeit unter dem angeführten Druck einpresst, weil bei dieser Versuchsanordnung die eingepresste Flüssigkeit wegen Mangels eines anderen Ab-

flusses die Venen überfluthet, sondern wenn man nach Entfernung der Schädeldecke — wie später genauer beschrieben werden wird — die Gehirnventrikel eröffnet und auf diese einen Wasserstrahl von der angeführten Druckkraft einwirken lässt.

Ich benutze dazu dieselbe Vorrichtung, die ich zu meinen Untersuchungen über den sogenannten „Hirndruck" construirt und an einer anderen Stelle[1] ausführlich beschrieben und abgebildet habe.

Auch ein aus einer Injectionsspritze mit aller Kraft gegen die blossgelegten Gehirntheile gerichteter Wasserstrahl ist nicht im Stande einen apoplectischen Anfall zu erzeugen.

Das Problem der Erklärung des apoplectischen Anfalls kann also durch die Wernicke'sche Hypothese nicht als gelöst betrachtet werden.

Eine andere Erklärung, welche von ihrem Autor zur Deutung der Erscheinungen des sogenannten „Shock's" gegeben worden ist, wird von mancher Seite auch zur Erklärung des apoplectischen Insultes herangezogen.

Duret fand, dass bei gewaltsamem Eintreiben von Flüssigkeiten in die Schädelhöhle Bewusstseinsschwund — Betäubung der Thiere — eintritt, und dass sich bei Section derselben Dilatationen des vierten Ventrikels mit Einrissen in dessen Boden bilden.

Ich habe es kaum nöthig, besonders hervorzuheben, dass diese Versuche, so erklärlich ihre Wirkung auch sein mag, mit den Vorgängen bei den gewöhnlichen Apoplexien nichts gemein haben und daher keinerlei Anhaltspunkte zu einer Erklärung derselben abgeben.

So bleibt uns noch übrig, einer Hypothese zu gedenken, die, wenn sie auch nicht den apoplectischen Anfall im Allgemeinen zu erklären den Anspruch erhebt, so doch den Grund der Erscheinungen klar legen will, die den apoplectischen Insult bei der Embolie begleiten.

Schon Wernicke hat, in der richtigen Erkenntniss, dass seine Theorie, falls sie den Thatsachen entspricht, auch die Erscheinungen des durch Gefässembolien verursachten Insultes

---

[1] Über das Wesen des „vermeintlichen Hirndruckes" u. s. w. A. a. O.

genügend deuten müsste, eine mechanische Erklärung des embolischen Insultes gegeben.

Er meint, durch den plötzlichen embolischen Verschluss eines grossen Gefässes im Gehirn werde der von diesem Gefäss versorgte Gehirnabschnitt plötzlich blutleer und collabire.

Das übrige Gehirn strebe den so entstehenden leeren Raum auszufüllen und dadurch entstände eine Zerrung aller seiner Gewebstheile, die, weil sie blitzartig erfolge, das Gehirn noch mehr schädigen müsse, als eine intracranielle Blutung, weil bei dieser die Drucksteigerung immer doch eine gewisse Zeit in Anspruch nehme und also relativ langsam erfolge, während eine Embolie doch mehr oder weniger momentan entstehe.

Es ist schwer, dieser Hypothese zu folgen.

Collabiren derart, dass daraus eine gewisse Kraftwirkung resultirt, kann nur ein solches Gewebe, welches schon unter gewöhnlichen Verhältnissen mit einer gewissen Kraft gespannt oder gedehnt ist. Einfaches Welkwerden, — wie nach Unterbrechung des Blutstromes in jedem Gewebe, genügt dazu nicht. Daher collabirt die Lunge, die durch den extrapleuralen Zug über ihr gewöhnliches Gleichgewicht hinaus gedehnt ist, wenn man diesen Zug durch Eröffnung des Thorax aufhebt. Ebensowenig als Gehirngewebe „collabiren“ kann, ebensowenig ist es im Stande, sich „auszudehnen“; denn es besitzt weder Elasticität, noch Dehnbarkeit.

Weil aber gerade das Lungengewebe diese Eigenschaften besitzt, desshalb bildet sich eben bei Verschluss eines Bronchus Dehnung des Nachbargewebes, — das vicariirende Emphysem neben Atelectase des vom verschlossenen Bronchus versorgten Gewebes.

Wernicke scheinen diese Verhältnisse vorgeschwebt zu haben, als er seine Theorie von dem embolischen Insult erdachte. Aber er hat hierbei Gehirn und Lunge nicht nur bezüglich ihrer Elasticität und Dehnbarkeitsverhältnisse in falschen Vergleich gezogen, sondern auch noch eines Umstandes vergessen, der jedenfalls der allerwichtigste ist.

Wenn nach Embolisirung eines Bronchus, der von diesem mit Luft versorgte Lungenabschnitt zusammenfällt und der benachbarte entsprechend sich ausdehnt, so ist das nicht nur die

natürliche physikalische Folge der Elasticität und Dehnbarkeitsverhältnisse des Lungengewebes, sondern auch noch des Umstandes, dass 1. zwischen Lunge und Thorax ein messbarer negativer Druck herrscht der mit In- und Exspiration wechselt und zwischen 7 und 30 *mm* Hg schwankt und dass 2. in den Bezirk des verschlossenen Bronchus kein Luftatom mehr eindringt, weil alle Bronchien vom Anfang bis an ihr Ende im Alveolus nie mit einem benachbarten Bronchus communiciren.

Im Schädel existiren auch nicht die geringsten Anklänge ähnlicher Verhältnisse.

Auf die Gehirnoberfläche wirkt nicht nur kein Zug, sondern die Gehirnoberfläche steht unter dem Einfluss eines, wenn auch kleinen, so doch sicher positiven Druckes von einigen *mm* Hg. Ich schätze ihn nach meinen Versuchen auf 5—15 *mm* Hg.

Wernicke selbst spricht von ±8—10 *mm* Wasserdruck im intrairanischen Raum — und muthet ihm dennoch einen Zug zu! Und dann verhalten sich die Gefässe des Gehirnes bezüglich ihrer Communicationen nicht wie die Bronchien der Lungen. Sie besitzen reiche Anastomosen. Daher füllt sich auch im Moment der Embolie jedes grösseren Gehirngefässes der von ihnen versorgte Abschnitt mehr oder weniger mit Blut aus der Nachbarschaft.

Wie kann also ein embolisirter Gehirnabschnitt collabiren? Und welche räthselhaften Kräfte sollen es bewirken, dass die Nachbarschaft eines embolisirten Gehirnabschnittes sich dehnt und streckt, wenn ihr auch nicht die allergeringste physikalische Befähigung und Möglichkeit, das zu thun, zukommt.

In neuester Zeit hat Geigel[1] den Erscheinungen des embolischen Insultes eine eigene Erklärung gegeben.

Geigel geht von der Überzeugung aus, dass die Störung des Bewusstseins, die einen apoplectischen Insult begleitet, gar nicht anders zu denken sei, als hervorgebracht „durch Schädigung der ganzen Hirnsubstanz oder wenigstens des grössten Theiles derselben.“

„Bei jedem Insult müsse nach unseren heutigen Anschauungen die graue Hirnoberfläche Sitz von Veränderungen sein, welche

---

[1] Sitzgsber. d. Würzb. physik. med. Gesellschft. 1890, 30. Mai.

man ohne Weiteres nicht erklären könne durch das, was im Bereich einer embolisirten Arterie allein vor sich gehe."

Um nun festzustellen, was bei Embolisirung einer Arterie des Gehirnes im Bereich der übrigen geschehe, hat Geigel folgenden Apparat zusammengestellt. Er lässt zwei Gummiröhren, die auf der einen Seite mit zwei Druckgefässen in Verbindung stehen und am Ende in zugespitzte Glasröhren auslaufen, durch eine mit Wasser gefüllte aber allseitig geschlossene Woulff'sche Flasche gehen und ihren Inhalt springbrunnenartig entleeren. Drückt er nun einen der beiden Schläuche zu, so sinkt der Wasserstrahl momentan auch im zweiten. Das geschieht bei diesem Versuche offenbar dadurch, dass der plötzlich geschlossene Gummischlauch sich zusammenzieht und bei der erwähnten Einrichtung des Versuches auf den anderen Gummischlauch einen äusseren Zug ausübt. Die plötzliche Erweiterung des Lumens des letzteren ist die natürliche Ursache der Retardation seines Wasserstrahles.

So, meint Geigel, müsse der plötzliche Verschluss einer Arterie im Gehirn auch die Circulation der übrigen negativ beeinflussen und eine allgemeine „Adiämorrhysis cerebri" hervorbringen.

Auch diesem Versuche fehlt das tertium comparationis. Der Schädel ist keine Woulff'sche Flasche, das Gehirn ist keine Flüssigkeit und die Blutgefässe sind keine Gummiröhren.

Die Blutgefässe sind Organe mit complicirten Wandungen und besitzen eigene physiologische Vorrichtungen, vermöge welcher sie sich von dem einfachen, die elastischen Röhren beherrschenden Gesetz emancipiren, die allermerkwürdigsten Regulationen der Blutströmung vermitteln und letztere geradezu von physikalischen Einflüssen unabhängig machen.

Ich erinnere nur an den um das Doppelte vermehrten Zufluss von Blut zu einer Arteria renalis, wenn die andere geschlossen wird.

Und ebenso ist es mit den Gehirnarterien.

Wird eine Carotis geschlossen, so sinkt nicht der Blutdruck und der Blutzufluss zum Gehirn, wie Geigel vermuthet, sondern die offene Carotis nimmt den Blutstrom der geschlossenen auf und versorgt nun das Gehirn mit dem Inhalt beider Carotiden.

Und so gross ist die regulatorische Kraft der cerebralen Gefässe, dass man selbst beide Carotiden und noch eine Vertebralarterie schliessen kann, ohne die geringste Functionsstörung am Gehirn zu bewirken. Geigel's Hypothese gibt also für den apoplectischen Insult keine Erklärung.

Es steht unter solchen Verhältnissen die richtige Deutung für den Symptomencomplex des apoplectischen Anfalls noch aus. Und wenn ich den Versuch einer anderen Erklärung für denselben wage, so geschieht das nicht etwa um eine gerade vorhandene Lücke auszufüllen, sondern aus dem Grunde, weil die oben angeführten Anschauungen Wernicke's, die einzigen, welche Eingang gefunden haben, sich auf die bekannten Deductionen der alten Lehre vom „Hirndruck" stützen, ich aber diese Lehre für falsch und alle ihre Schlüsse für irrthümlich halte.

Wie bereits erwähnt, meint Wernicke, der Bewusstseinsschwund beim apoplectischen Insult sei die Folge einer plötzlichen Drucksteigerung im Schädel von 10 *mm* Wasser auf 150 bis 200 *mm* Hg und dass diese Steigerung zum Verschluss der Blutgefässe des Gehirnes führe und eine das Bewusstsein lähmende Anämie desselben zur Folge habe. Ich habe dagegen, wie ich glaube, durch exacte Versuche den Nachweis geführt, dass das Schädelinnere einen höheren Druck, als den der physiologischen Liquorspannung von 5—15 *mm* Hg überhaupt nicht vertragen kann und dass alle diejenigen Phänomene, welche die alte Lehre durch eine abnorme Spannungszunahme im Innern des Schädels und in weiterer Folge durch Gehirnanämie erklärt hat, nicht auf physikalischem Wege, sondern durch physiologische Reizung und Lähmung des Gehirns zu Stande kommen.

Nun gehören zu diesen Phänomenen ausser dem Nystagmus, den Störungen der Herzthätigkeit und der Respiration und dem Erbrechen noch das Coma.

Und weil für den apoplectischen Anfall gerade der comatöse Zustand, der Bewusstseinsschwund, das wichtigste Merkmal ist, so müsste, falls meine Erklärung der Natur der sogenannten „Hirndrucksymptome" zutrifft, vom apoplectischen Insult der exacte Beweis geführt werden können, dass auch er durch eine Reizung des Gehirnes zu Stande kommt und nichts mit

irgend welchen abnormen Druckverhältnissen im Schädel zu thun hat.

Gelänge dieser Beweis, so käme ihm offenbar noch die besondere Bedeutung einer Art Probe auf die Richtigkeit meiner Deutung der sogenannten „Hirndrucksphänomene“ zu.

Ist der apoplectische Insult in der That nichts weiter, als ein Reizungsphänomen, so ist von vornherein anzunehmen, dass er an Erregungen von bestimmter Stärke und bestimmten Localitäten gebunden ist. Denn nur unter Berücksichtigung dieser beiden Momente der Reizstärke und der Reizempfänglichkeit verschiedener Bezirke des Gehirnes ist es zu verstehen, wenn beim Menschen Blutungen im Stamme mit apoplectischen Insulten, Blutungen im Mantel mit sogenanntem „langsamem Insult“, d. h. ohne rapiden Bewusstseinsverlust einhergehen, und wenn anderseits an manchen Stellen schon kleine Apoplexien heftige Insulte erzeugen, an anderen dagegen grosse Hämorrhagien ganz ohne Anfälle vorübergehen.

Unter Berücksichtigung dieser Thatsachen mussten bei der experimentellen Erledigung der Frage, ob der „apoplectische Insult“ ein einfacher Reizeffect sei oder nicht berücksichtigt werden: 1. die Stärke des zu prüfenden Reizes und 2. die Örtlichkeit, welche bezüglich des apoplectischen Insultes sich wirksam erweisen würde.

Da nun alle bisher aufgestellten Theorien über den apoplectischen Insult der Ansicht Ausdruck geben, dass derselbe immer durch Betheiligung des gesammten Hirnes und zumal der Hirnrinde zu Stande komme, so war zunächst die Frage zu entscheiden, ob eine allgemeine Reizung des Gesammthirnes zu einem apoplectischen Insult führe oder nicht.

Eine allgemeine Reizung des Gesammthirnes lässt sich nur durch das Eintreiben einer reizenden Flüssigkeit in die Gehirnsubstanz, sei es auf dem Wege der Carotiden, sei es auf dem einer künstlichen Öffnung im Schädel, und in diesem Fall unter Anwendung einer erheblichen Druckkraft, hervorbringen.

Eine verdünnte Kochsalzlösung (0·6 %), dem eine geringe Menge von Ammoniak hinzugesetzt wird, hat alle Eigenschaften eines reizenden Mediums für die Hirnsubstanz. Und was man durch eine solche auf die oben geschilderte Weise erhält, das sind,

wie ich das in meinen Arbeiten über Hirndruck genauer erörtert habe, wohl alle Erscheinungen des sogenannten „Hirndrucks", Nystagmus, Störungen der Respiration, der Herzthätigkeit und selbst Coma und Tod, aber **kein apoplectischer Anfall.**

Denn für diesen ist der Eintritt von Coma allein nicht massgebend. Der Bewusstseinsschwund muss nicht nur eintreten, sondern auch **blitzartig schnell erfolgen und dann wieder verschwinden.**

Es geht aus jenen Resultaten hervor, dass die allgemeine Erregung des Gehirnes, selbst die allerschwerste, — eine solche, die den Tod untrüglich nach sich zieht, und also durch **Überreizung** das Gehirn lähmt, — nicht als Grundlage eines apoplectischen Anfalles angesehen werden darf.

Und daraus folgt, **dass diejenigen Ansichten falsch sind, welche behaupten, der apoplectische Insult käme durch directe Betheiligung des Gesammthirnes zumal der Hirnrinde zu Stande.** Wir werden bald Thatsachen kennen lernen, welche die Unhaltbarkeit der eben angeführten Ansichten in noch directerer Form darthun werden.

Wenn durch Erregung des Gesammthirns ein apoplectischer Anfall nicht hervorzurufen ist, so bleibt nun festzustellen übrig, ob die Concentration der Erregung auf **einzelne Theile** des Gehirnes sich in dieser Beziehung wirksamer erweisen werde.

Die Erfahrungen am Menschen weisen darauf hin, dass vor allem zwischen Gehirnmantel und Gehirnstamm zu unterscheiden ist, da in jenen Blutungen meist ohne Insult, in diesen der Regel nach mit heftigem Anfall einzusetzen pflegen.

Ich benutzte zu meinen Versuchen Kaninchen und prüfte die einzelnen Theile ihres Gehirnes in der Weise, dass ich als Reiz den faradischen Strom wählte und denselben auf die einzelnen Theile der Gehirne nach Entfernung der ganzen Schädeldecke einwirken liess.

Die Entfernung der ganzen Schädeldecke gelingt beim Kaninchen mit grosser Leichtigkeit, da der Längsblutleiter hier nicht mit dem Knochen verwachsen ist, sondern unter demselben verläuft und nach der Entfernung des Schädeldaches leicht abgebunden werden kann.

Liegt nun die Hirnrinde bloss, so findet man leicht (in meiner Arbeit über die Compression [1] des Gehirnes habe ich die genauere Localisation der Functionen der Gehirnrinde beim Kaninchen gegeben) die Stellen, deren Erregung die verschiedenen Muskelgruppen in Action setzt. — Mehr als eine solche, höchstens zu einem Tetanus gesteigerte Action von Kopf-, Rumpf- und Extremitätenmuskeln ist durch die elektrische Reizung der Gehirnrinde beim Kaninchen nicht zu erreichen. — D. h. der Gehirnmantel löst beim Kaninchen einen apoplectischen Anfall nicht aus.

Um zu den Ganglien des Gehirnstammes zu gelangen, hebe ich den Gehirnmantel (vergl. Fig. 1) im Bereich der ganzen entfernten Schädeldecke mit einem scharfen Messer ab, indem ich seitlich (H) und in der Mitte, am Corpus callosum (Cl), ihre ganze Dicke durchtrenne und auf diese Weise beiderseits die Seitenventrikel eröffne.

Vorn kommen die retortenartig gestalteten Corpora striata (St) zum Vorschein, zwischen beiden das Corpus callosum (Cl); hinter den ersteren die vom Fornix bedeckten Thalami optici (Th) und hinter denselben die seitlichen Fortsätze sowohl des Corpus callosum, als der Fornices, die Ammonshörner (Am). Von letzteren nur wenig bedeckt, liegen am hinteren Ende des dritten Ventrikels und gerade in der Mitte die Corpora quadrigemina (Qu) mit den beiden vorderen grossen und den zwei hinteren kleineren und unter dem Kleinhirn (Cr) versteckten Höckern.

Die Blosslegung aller dieser Theile, genau so, wie sie Fig. 1 zeigt, ist eine Operation, die das Kaninchen so gut verträgt, dass es unmittelbar nach derselben nur vorübergehend psychisch blind wird, schon nach einigen Stunden aber nicht nur die Gegenstände gut erkennt, sondern sich auch vollkommen wie ein gesundes Thier verhält.

Reizt man nun die einzelnen blossgelegten Theile faradisch, so erhält man Folgendes: Reizungen der Corpora striata geben Zuckungen im Gesicht, Reizungen der Thalami optici erzeugen Muskelcontractionen am Rumpf, Reizungen endlich der Corpora

[1] Diese Berichte, a. a. O.

quadrigemina rufen eine eigenthümliche motorische Explosion hervor, die darin besteht, dass das Thier mit ausserordentlicher Kraft sich den dasselbe haltenden Händen entwindet, mit einem gewaltigen Sprung sich aus denselben befreit und dann in ungeheuren Sätzen wie besessen davonrennt.

Aber keines dieser Theile gibt bei faradischer Erregung das Bild eines ausgesprochen apoplectischen Anfalls.

Ich wandte mich in Folge dessen schliesslich noch an die Ammonshörner (Am).

Zu dem Zweck wurde der hintere Theil des Balkens (Fig. 2, Cl) abgehoben und zunächst die mittlere Verbindungsbrücke, die sogenannte „weisse Substanz“ oder der Fornix (Fx) der Cornua ammonis (Am) gereizt. Diese Reizung endlich hatte Erfolg. Eine kurze Reizung mit Strömen, welche an allen anderen vorerwähnten Theilen keinen Anfall hervorgerufen hatten, wirkte hier ähnlich wie eine Blutung in den Stamm beim Menschen. — Im Speciellen verläuft der Anfall folgendermassen:

Das Thier verliert momentan, wie vom Blitz getroffen, das Bewusstsein. Es stürzt hin und bleibt eine Secunde lang wie leblos liegen. Die Pupillen erweitern sich und reagiren nicht auf Licht. Die vier Pfoten werden von klonischen Zuckungen, dann von einem tetanischen Krampf ergriffen. Und ganz plötzlich steht wieder das Thier auf den Beinen.

Man muss, um diesen charakteristischen Anfall in voller Reinheit zu erhalten, das Thier für diesen Versuch nicht narcotisiren.

Nach dem Versuch ist das Thier wohl etwas betäubt und unbesinnlich, aber es kommt relativ schnell zu sich, bleibt am Leben und zeigt sich dann vollkommen normal.

Um die Lage des den Anfall erregenden Apparates genauer festzustellen, zerstörte ich den Fornix schichtweise, indem ich ihn in dünnen Lagen mit dem glühenden Eisen abtrug und nach jeder derartigen Procedur wieder reizte. Es zeigte sich hierbei, dass die Empfindlichkeit für den apoplectischen Anfall zunächst wuchs, indem er auf immer schwächere Ströme folgte. Dann aber hörte die Wirksamkeit der Reizung ganz plötzlich auf. Und weitere Reizungen hatten keinen apoplectischen Insult mehr zur Folge. Die genauere Untersuchung des in Schnitte zerlegten Ge-

hirnes ergab nun, dass der Fornix (Fx) bei diesen Versuchen bis an die Grenze der Vierhügel (Qu) zerstört war. Es folgt hieraus, dass beim Kaninchen die den apoplectischen Anfall erregenden Centren in der Substanz des Fornix cornuum Ammonis, und zwar unterhalb der oberflächlichen Schichten derselben liegen und sich mit derselben begrenzen.

Die weiteren Schlüsse, die sich aus vorstehenden Untersuchungen ergeben, sind folgende:

1. Wenn beim Kaninchen die Reizung eines bestimmten Gehirnabschnittes mittelst des elektrischen Stromes einen apoplectischen Anfall erzeugt, so geht daraus hervor, dass der apoplectische Insult kein durch physikalische Verhältnisse erzeugtes Phänomen, sondern eine rein physiologische Erscheinung ist und zur Kategorie der Reizphänomene des Gehirnes gehört.

2. Da von den verschiedenen Abschnitten des Kaninchengehirnes ein ganz bestimmter, für die Erzeugung des apoplectischen Insultes sich besonders befähigt zeigt, so ergibt sich hieraus, dass für das Zustandekommen des Insultes nicht nur die Intensität des Reizes, sondern auch die Erregbarkeit des betroffenen Gehirnabschnittes massgebend sein muss.

3. Da aber, wie wir gesehen haben, Abschnitte des Kaninchengehirnes, die noch empfindlicher sind, als der Fornix — die Vierhügel — den apoplectischen Insult nicht hervorbringen, so genügt zum Zustandekommen des apoplectischen Insultes nicht nur nicht die Höhe der Erregbarkeit des betroffenen Hirnabschnittes im Allgemeinen, sondern es ist hierfür noch eine bestimmte Erregbarkeitsqualität desselben Abschnittes nöthig, die ich die „insultive“ nennen möchte.

Was die Annahme betrifft, dass bei jedem apoplectischen Insult die Hirnrinde schwer leide und dadurch den mit dem apoplectischen Insult stets verbundene Bewusstseinsschwund erkläre, so wird diese nach dem Ergebniss der geschilderten Versuche nicht mehr aufrechterhalten werden können.

Denn 1. schwindet, wenigstens beim Kaninchen, das Bewusstsein nicht, trotz Entfernung eines grossen Theiles der Hirnrinde,

und 2. geht das Bewusstsein bei der Reizung des Fornix verloren, trotz Anwesenheit eines beträchtlichen Theiles derselben.

Freilich darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Empfindlichkeit der Gehirnrinde in der Thierclasse mit ihrer Bedeutung wächst, dass diese Bedeutung von dem Grade der Intelligenz abhängt, dass die Intelligenz ihren Ausdruck findet in der Vollkommenheit, mit welcher aus instinctiven Bewegungen bewusste Handlungen werden,[1] und dass gerade desswegen die am Kaninchen gewonnenen Resultate bezüglich des Antheils der Gehirnrinde am apoplectischen Insult für den Menschen nicht ohne ganz bestimmte Modificationen gelten dürfen.

Allein es kann den Resultaten meines Versuches, aus denen hervorgeht, dass die Hirnrinde beim apoplectischen Insult eine massgebende Rolle nicht spielt, die principielle Bedeutung nicht abgesprochen werden.

So bleibt uns eben zum Schluss nur noch übrig, auf Grund unserer Ergebnisse auch eine entsprechende Erklärung für diesen den Insult begleitenden Bewusstseinsverlust zu finden. — Die übliche mechanische Erklärung gibt der Meinung Ausdruck, dass er als die Folgen der durch den Insult erzeugten positiven oder negativen „Druckschwankungen“, respective Blutvertheilungen im Gehirn zu betrachten sei.

Da solche abnorme direct auf mechanischem Wege hervorgerufene Blutvertheilungen nach unserer Deutung der Verhältnisse im Gehirn nicht zu Stande kommen, so muss der Schwund des Bewusstseins auf anderer, als mechanischer Basis entstehen.

Dass auch hier ein physiologischer und nicht physikalischer Zusammenhang der Erscheinungen massgebend ist, das geht daraus hervor, dass der Schwund des Bewusstseins auch durch Reizungen anderer Theile, als des Gehirnes zu Stande kommen kann.

Ein mächtiger Stoss gegen den Plexus solaris, eine Erschütterung des ganzen Körpers, ein Schlag gegen den Kopf, selbst ein mächtiger psychischer Eindruck, — alle diese Dinge ziehen Bewusstseinsverlust nach sich. Und doch entsteht hierbei

[1] Vergl. hierüber Näheres in meiner Abhandlung: „Die Lehre vom Hirndruck und die Pathologie der Hirncompression“. Zweiter Theil. Diese Berichte, Bd. 88, 1883, S. 315. (Separat-Abdrücke S. 85.)

weder eine positive, noch eine negative Druckschwankung des Gehirnes, — noch überhaupt eine mechanisch erklärbare Circulationsänderung in demselben.

Ich glaube daher, dass, wie hier nur Reflexe mit lähmenden Wirkungen auf das Gehirn wirksam sein können, so auch der Bewusstseinsschwund des apoplectischen Insultes (und von manchen der sogenannten „indirecten Symptome“ desselben dürfte das gleiche gelten) auf dem Wege reflectorischer Bahnen als sogenannter „Hemmungsreflex“ zu Stande kommt, bei welchem durch Gefässnerven vermittelte Anämien der Hirnrinde eine wichtige Rolle zu spielen allerdings berufen sein mögen.

Erklärung der Tafel.

Fig. 1. Kaninchengehirn nach Entfernung der Hemisphärenrinde in zweifacher Vergrösserung.

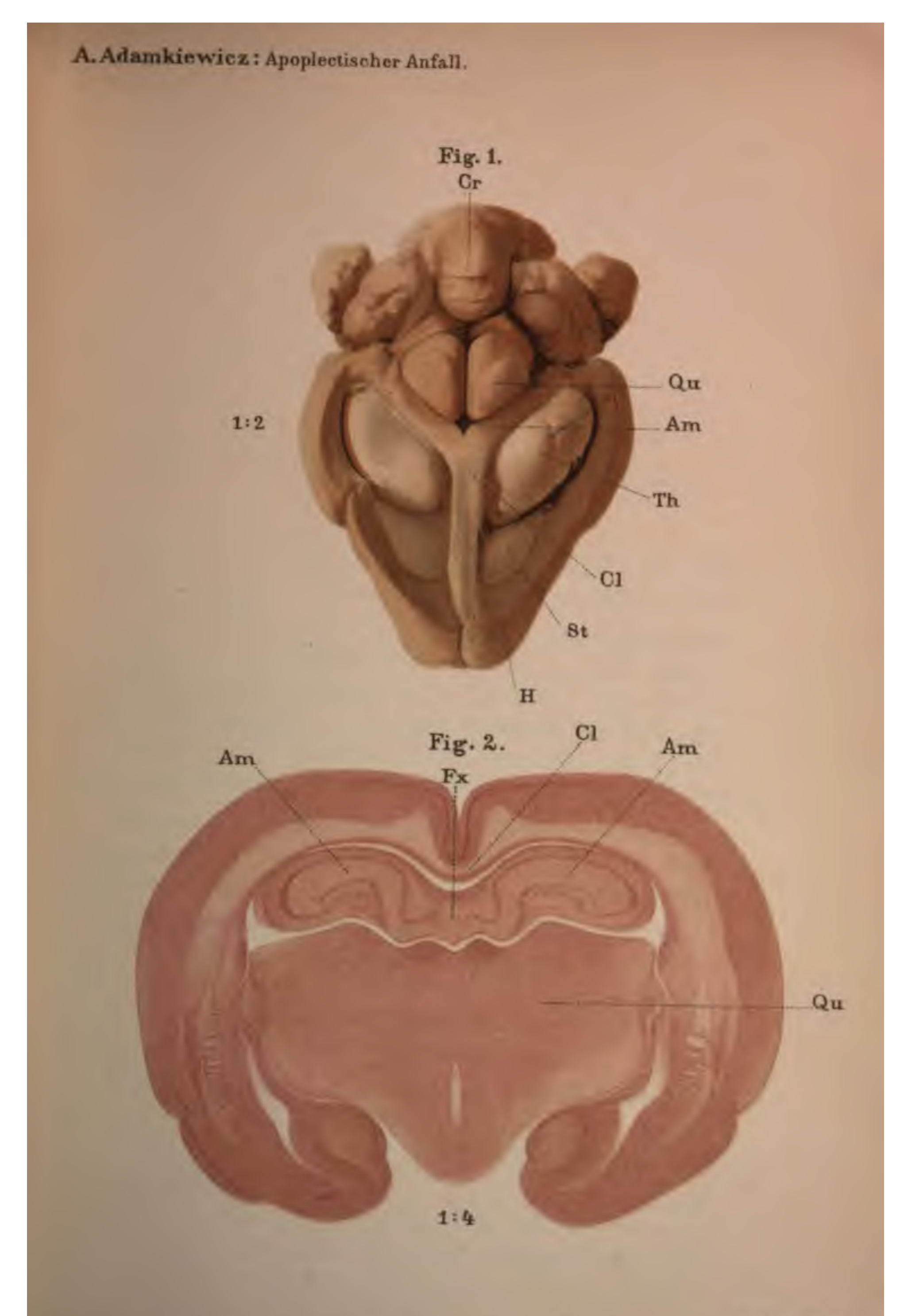
H = Eröffnete Hemisphäre.
St = Corpora striata.
Cl = Corpus callosum.
Th = Thalamus opticus.
Am = Cornua Ammonis.
Qu = Corpora quadrigemina.
Cr = Cerebellum.

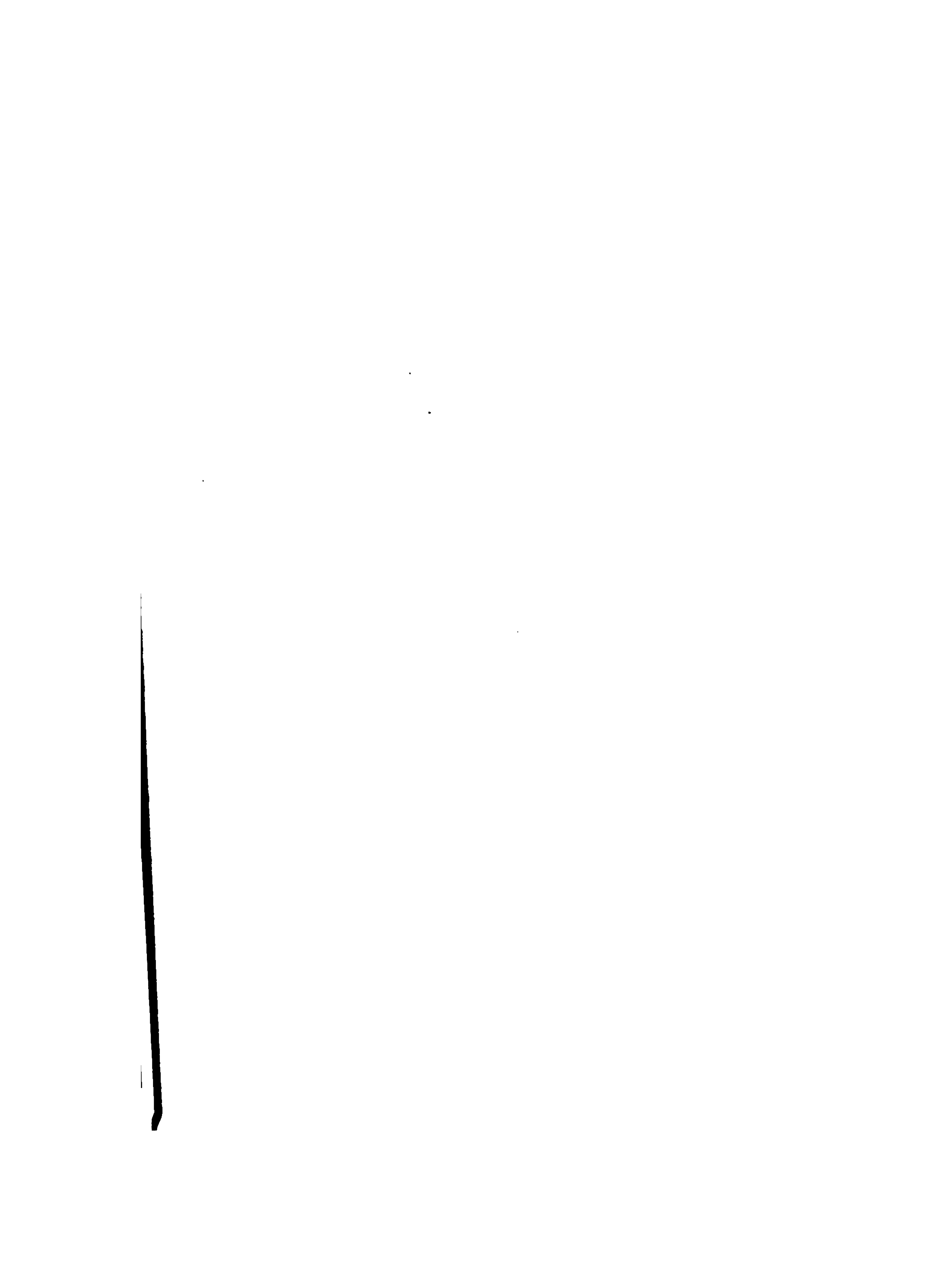
Fig. 2. Schnitt durch die Gegend der Ammonshörner. Vierfache lineare Vergrösserung. Alauncarmin.

Am = Cornua Ammonis.
Fx = Fornix.
Cl = Corpus callosum,
Qu = Corpora quadrigemina.






Fig. 1.
Cr
Qu
1:2
Am
Th
Cl
St
H
Fig. 2.
Am
Fx
Cl
Am
Qu
1:4



XV. SITZUNG VOM 18. JUNI 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft III—IV (März-April 1891) des XII. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Herr Dr. Franz Ritter v. Haberler, Hof- und Gerichts-Advocat in Wien, übermittelt im Auftrage Sr. k. und k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, das Werk: Die Insel Menorca. II. Specieller Theil. Sonderabdruck aus dem Werke „Die Balearen". In Wort und Bild geschildert (1890).

Die Apostolische Nuntiatur in Wien übermittelt im Auftrage Sr. Heiligkeit des Papstes Leo XIII. das Werk „Pubblicazioni della Specola Vaticana". (Fascicolo I, 1891.)

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Herr Dr. J. Jahn in Wien übersendet folgende Mittheilung: „Über die in den nordböhmischen Pyropensanden vorkommenden Versteinerungen der Teplitzer und Priesener Schichten".

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung des Herrn Stefan Markovits, welche den Titel führt: „Experimente über die Reibung zwischen Öl und Luft".

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: „Über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin und das Isochinin".

Der Secretär legt einen von Herrn Gejza v. Bukowski eingesendeten Reisebericht aus dem Seengebiete des südwestlichen Kleinasien vor.

Hemmung, Ermüdung und Bahnung der Sehnenreflexe im Rückenmark

von

Dr. Maximilian Sternberg,

Secundararzt I. Classe des k. k. allgemeinen Krankenhauses in Wien.

(Mit 5 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1891.)

Die tägliche Erfahrung zeigt uns, dass der Zustand des Centralnervensystems fortwährenden Schwankungen unterworfen ist. Wir wissen, dass Qualität und Quantität unserer Arbeitsleistung und Arbeitsfähigkeit, ja unserer Thätigkeit überhaupt, wechseln, dass die wahrzunehmenden Veränderungen zum Theile in Beziehung zur Zeitdauer der Thätigkeit stehen, dass Ruhe, Schlaf, Nahrungsaufnahme, äussere Reize der allerverschiedensten Art von bedeutendem Einflusse sind, dass dieselben bald die Thätigkeit zu steigern, verborgene Energie gleichsam aufzuwecken vermögen, bald im Gegentheile lähmend und herabstimmend auf uns wirken.

Diese Thatsache ist von einer sehr grossen Zahl von Untersuchern — es haben sich fast alle Physiologen von Namen damit beschäftigt — in allgemein bekannten Arbeiten experimentell studirt worden. Die Thätigkeitsäusserungen des Centralnervensystems, an denen man seine Zustandsänderungen prüfte, waren Reactionszeit und allgemeines Verhalten von Muskelcontractionen, welche theils durch Reizung motorischer Theile der nervösen Centralapparate, theils auf reflectorischem Wege hervorgerufen wurden. Mit Hilfe dieser Muskelzuckungen sind die Gesetze der Ermüdung, Hemmung und Bahnung erforscht worden.

In den letzten anderthalb Jahrzehnten ist nun eine bis dahin unbeachtete Gruppe von Reflexen, die Sehnenreflexe, allerdings zumeist an Kranken und vom klinischen Standpunkte, eingehender untersucht worden.

Auch diese Reflexe unterliegen Schwankungen, welche als Ermüdung, Bahnung und Hemmung aufgefasst werden müssen.

Die folgende Arbeit soll sich mit der kritischen und experimentellen Untersuchung dieser Erscheinungen, soweit sich dieselben im Rückenmarke, mit Ausschluss cerebraler Einflüsse vollziehen, beschäftigen.

I. Literatur.

Es finden sich in der medicinischen Literatur eine Anzahl isolirter Beobachtungen, welche diesen Gegenstand betreffen.

Was zunächst die Ermüdung anbelangt, so fand Schuster[1] „nach grossen körperlichen Anstrengungen, Nachtwachen, langen Reisen, schwächenden Curen", die Sehnenreflexe erhöht.

Erlenmeyer[2] beobachtete Steigerung des Patellarreflexes, nachdem eine „mehrstündige anstrengende Bergtour" gemacht worden war, ebenso „nach längerem Reiten, besonders nach angestrengtem Reiten unruhiger Thiere".

Ich[3] habe, unbekannt mit diesen beiden Mittheilungen, Steigerung der Sehnenreflexe nach einer anstrengenden Fusstour beobachtet und durch Versuche festgestellt, dass es bei der Steigerung der Sehnenreflexe durch Ermüdung nicht sowohl auf die locale Ermüdung der thätig gewesenen Muskeln, als auf die allgemeine Ermüdung ankommt, welche durch irgend welche körperliche oder geistige Anstrengung verursacht sein kann. Ich hielt es für nicht unwahrscheinlich, dass die Erklärung dieser Erscheinung in dem Wegfall cerebraler Hemmungen für die Sehnenreflexe liege.

Diese erstangeführten Beobachtungen wären demnach eigentlich nicht hieher zu rechnen.

---

[1] A. Schuster, Diagnostik der Rückenmarkskrankheiten. Berlin 1884. S. 36.

[2] A. Erlenmeyer, Über statische Reflexkrämpfe. Leipzig 1885. S. 20.

[3] M. Sternberg, Centralblatt für Physiologie 1887. S. 81.

In Fällen hochgradigster Erschöpfung ist mehrfach Verschwinden der Patellarreflexe gesehen worden. Dieselben stellten sich nach ausgiebigem Ausruhen wieder in normaler Stärke ein. Solche Beobachtungen wurden von Muhr,[1] Jendrássik[2] und Anderen gemacht.

Hier ist auch die Angabe von Rosenbach[3] zu erwähnen, dass im tiefen Schlafe das Kniephänomen fehlt, eine Beobachtung, welche von Bowditch und Warren[4] bei ihren später anzuführenden Untersuchungen ebenfalls gemacht wurde.

Ferner haben Nothnagel,[5] Lewinski[6] und Erb[7] beobachtet, dass Sehnenreflexe, welche in Folge von Affectionen des Centralnervensystems krankhaft gesteigert waren, durch verschiedene Hautreize, als: Druck auf den kleinen Finger, resp. die grosse Zehe, starkes Kneifen, Einwirkung starker faradischer Ströme, sowie durch Druck auf periphere Nerven — auch der anderen Extremität, gehemmt werden konnten.

Weitere Beobachtungen beziehen sich auf Verstärkung der Sehnenreflexe.

Schreiber[8] theilte mit, dass er an gewissen Kranken, welche scheinbar keine Patellarreflexe besassen, solche durch Reiben der Haut des Unterschenkels hervorrufen konnte. Auch beobachtete dieser Untersucher, dass in manchen Fällen der Reflex anfangs sehr träge und schwach auftrat, mit jedem folgenden Schlage auf die Patellarsehne aber immer stärker wurde.

---

[1] Muhr, Psychiatrisches Centralblatt, 1878, Nr. 2 (ref. in Schmidt's Jahrb. 1885, S. 207).

[2] E. Jendrássik, Deut. Archiv für klinische Medicin, Bd. XXXIII, S. 191.

[3] O. Rosenbach, Zeitschrift für klinische Medicin, Bd. I, S. 366.

[4] H. P. Bowditch and J. W. Warren, Journal of Physiology, Vol. XI, Nos. 1 & 2 (P. 58 des S. A.)

[5] H. Nothnagel, Archiv für Psychiatrie und Nervenkrankheiten, Bd. VI, S. 332.

[6] Lewinski, Archiv für Psychiatrie und Nervenkrankheiten, Bd. VII, S. 327.

[7] W. Erb, Krankheiten des Rückenmarks in: Ziemssen, Handbuch der speciellen Pathologie und Therapie, XI, 2, Leipzig 1878, S. 59.

[8] J. Schreiber, Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Bd. XVIII, S. 270.

Es handelt sich also hier um Erscheinungen von Bahnung, sowohl durch sensorische Reize, als auf reflectorischem Wege. (Die letztere Form der Bahnung ist bekanntlich zuerst von Wundt [1] und S. Exner [2] untersucht worden.)

Hier ist endlich die klinisch äusserst werthvolle Entdeckung von Jendrássik [3] anzuführen, dass bei energischer Action der Muskeln des Armes ein gleichzeitig ausgelöster Patellarreflex verstärkt auftritt, und bei gesunden Personen, bei denen das Kniephänomen anscheinend fehlt, dasselbe auf diese Art zum Vorscheine gebracht werden kann.

Die bisher aufgezählten Beobachtungen sind zum grössten Theile mehr gelegentlich und nebenbei, am Krankenbette gemacht worden.

In den letzten Jahren aber haben mehrere amerikanische Forscher das Verhalten des Patellarreflexes am gesunden Menschen unter verschiedenen Einflüssen in einer Reihe von ausgezeichneten Arbeiten einer systematischen Untersuchung unterzogen.

Weir Mitchell und Lewis [4] haben Steigerung („reinforcement") des Kniephänomens durch willkürliche Bewegungen, durch schmerzhafte Hautreize, durch Einwirkung der Hitze, Kälte oder Elektricität auf die Haut, endlich durch plötzliche Belichtung der Retina mittelst eines brennenden Magnesiumdrahtes hervorgerufen. Sie fanden dabei, dass die Steigerung des Patellarreflexes durch diese Einflüsse nur ganz kurze Zeit anhält.

Lombard [5] untersuchte eingehend die Veränderungen des Kniephänomens am Menschen unter den verschiedenen Einflüssen des täglichen Lebens in vielen Tausenden von Einzelversuchen. Die Versuchsperson nahm dabei Seitenlage ein, das Bein war suspendirt, die Excursionen wurden graphisch aufge-

---

[1] W. Wundt, Untersuchungen zur Mechanik der Nerven und Nervencentren, II, Stuttgart 1876, S. 67.

[2] S. Exner, Pflüger's Archiv, Bd. XXVIII, S. 487.

[3] E. Jendrássik, l. c. und Neurolog. Centralbl. 1885, S. 412.

[4] W. Mitchell and M. Lewis, Medical News. 1886, Feb. 13 & 20.

[5] W. P. Lombard, American Journal of Psychology I, 1887, P. 1 und Archiv f. Anatomie und Physiologie 1889, Suppl. S. 292.

nommen. Er fand, dass „fatigue, hunger, enervating weather and sleep, conditions which decrease the activity of the whole central nervous system, decrease the average knee-jerk, while rest, nourishment, invigorating weather and wakefulness, influences which increase the activity of the central nervous system, increase the average knee-jerk". Ausserdem ergab sich eine tägliche Variation in der Grösse des Kniephänomens, deren Maximum auf den Morgen fiel. Lombard bestätigte endlich den bahnenden Einfluss von sensorischen Reizen, willkürlichen Bewegungen und psychischen Erregungen, welche gleichzeitig mit dem Schlag auf die Patellarsehne einwirken.

Bowditch und Warren[1] untersuchten gleichfalls die Wirkung von willkürlichen Bewegungen und sensorischen Reizen auf die Patellarreflexe gesunder Menschen, und zwar in äusserst sorgfältiger Weise in mehr als 42.000 Einzelexperimenten. Es wurden sowohl die Art und Form der einzelnen Reflexbewegungen studirt, als auch insbesondere die zeitlichen Beziehungen zwischen den bahnenden oder hemmenden Reizen und den Reflexbewegungen ermittelt. Als sensorische Reize dienten plötzliche Gehörseindrücke, Lichtblitze, Anblasen der Conjunctiva, der Nasenschleimhaut und verschiedener Hautstellen.

Durch alle diese Beobachtungen und Untersuchungen ist die Thatsache, dass die Sehnenreflexe die Erscheinungen der Ermüdung, Bahnung und Hemmung zeigen, unzweifelhaft festgestellt.

Es ist klar, dass diese Vorgänge in letzter Linie sich in der grauen Substanz jenes Rückenmarksabschnittes vollziehen, in dem die Kuppe des betreffenden Reflexbogens gelegen ist.

Es ist aber sowohl von grossem theoretischen Interesse für die Einheitlichkeit unserer Vorstellungen über die Functionen des Centralnervensystems, als von praktischer Wichtigkeit für das Verständniss vieler Erkrankungen des Hirns und Rückenmarkes, die Frage zu untersuchen, auf welchen Wegen bahnende und hemmende Einflüsse zu den Centren der Sehnenreflexe gelangen.

Insbesondere fragt es sich, ob diese Einflüsse direct auf die spinalen Reflexcentren oder etwa auf dem Wege des Hirns wirken.

---

[1] L. c.

Auf Veranlassung von Weir Mitchell hat E. T. Reichert[1] diese Frage einer experimentellen Bearbeitung unterzogen. Die Versuche wurden an Hunden angestellt. In der Narkose wurde den Thieren das untere Hals- oder obere Brustmark durchschnitten. Nach etwa zwei Stunden waren die anfangs herabgesetzten Sehnenreflexe normal. Nun wurde das Thier an einem Apparate befestigt, welcher dem von Lombard zu Versuchen am Menschen verwendeten ähnlich war. Es bereitete grosse Schwierigkeit, den Hund mit „such a complex of apparatus“ sicher zu verbinden und ohne dass Bewegungen des Thieres die Versuchsanordnung störten. Als sensible Reize dienten starkes Kneipen der Zehen des anderen Beines, starke Faradisation der Haut oder des Brustmarkes mittelst eingestochener Elektroden.

Der Ausschlag des Unterschenkels und der Moment des Reizes wurden graphisch verzeichnet. Das Resultat dieser Versuche war, dass sich keinerlei Zusammenhang zwischen der Stärke des Partellarreflexes und den gleichzeitigen sensorischen Reizen nachweisen liess.

Reichert schliesst daher aus seinen Versuchen, dass die Verstärkung oder Hemmung des Kniephänomens lediglich durch Beeinflussung cerebraler Centra erfolge, welche dann ihrerseits wiederum auf die spinalen Reflexmechanismen einwirken.

Soweit lauten die Angaben, welche in der Literatur über diesen Gegenstand vorliegen.

II. Eigene Untersuchungen.

A) Allgemeines.

Seit mehreren Jahren mit Untersuchungen über die Sehnenreflexe beschäftigt, hatte ich zur Zeit der Publication der Arbeit von Reichert bereits eine Anzahl von Thierexperimenten angestellt, deren Ergebnisse zu den Resultaten dieses Autors in diametralem Gegensatze standen. Durch äussere Umstände ist der Abschluss dieses Theils der Arbeiten bis jetzt verzögert worden.

[1] E. T. Reichert, Journal of nerv. and ment. diseases. February 1890.

Die vorliegende Abhandlung enthält nun die Mittheilung von Beobachtungen, aus denen unzweifelhaft hervorgeht, dass in dem vom Hirne abgetrennten Rückenmarke der Säugethiere sich Vorgänge abspielen, welche bedeutende Veränderungen in der Art und Stärke der Sehnenreflexe zur Folge haben, und dass diese Vorgänge durch Reize, die auf sensorische Nerven oder intraspinale Fasern ausgeübt werden, eine wesentliche Beeinflussung erfahren.

Ich werde in dieser Arbeit auch einige Punkte der allgemeinen Theorie der Sehnenreflexe erörtern müssen, welche mit der Frage der Bahnung und Hemmung nichts zu thun haben und daher streng genommen nicht in den Rahmen der Abhandlung gehören würden, deren Verständniss aber zur richtigen Deutung der mitunter ziemlich verwickelten Erscheinungen, die bei den Versuchen zu Tage treten, unbedingt nöthig ist, und die bisher keine ausreichende Beachtung gefunden haben. Es bezieht sich dies insbesondere auf das sogenannte „paradoxe Kniephänomen“, das ist das Auftreten von Beugung des Unterschenkels bei Auslösung des Patellarreflexes statt der gewöhnlichen Streckbewegung.

Die Versuchsanordnung war im Wesentlichen die, dass den Thieren — Kaninchen und Hunden — das Rückenmark im Brusttheile durchschnitten, und, nachdem sich die Thiere von der Operation erholt hatten, der Sehnenreflex einer bestimmten Muskelgruppe längere Zeit hindurch unter verschiedenen Bedingungen geprüft wurde.

Das Verhalten war nun bei den einzelnen Thieren ein verschiedenes. Es gelang indessen bald, bestimmte Typen herauszufinden, Typen sowohl in dem Verhalten der Sehnenreflexe an sich, als in ihrer Reaction auf äussere Einflüsse.

Die beiden Thierarten, die ich verwendete, wiesen grosse Verschiedenheiten auf. Das Phänomen der reflectorischen Hemmung konnte ich bei Kaninchen sehr oft sehen, während es mir nicht gelang, es bei Hunden hervorzurufen. Andererseits sah ich die Bahnung der Sehnenreflexe beim Kaninchen nie in eclatanter Weise, während sie an Hunden sehr häufig zu beobachten ist.

B) Versuche über Hemmung.

Zu den Versuchen erwiesen sich namentlich grosse, weisse Kaninchen geeignet, welche überhaupt für Experimente über Sehnenreflexe am besten zu sein scheinen, da diese Reflexe an ihnen besonders deutlich sind.

Zu den hier mitgetheilten Versuchen benutzte ich den Achillessehnenreflex, über welchen einige Worte vorausgeschickt werden müssen.

Dieser Reflex lässt sich beim Kaninchen durch einen Schlag auf die Achillessehne oder den Fersenbeinhöcker, unter Umständen auch durch Schlag auf gewisse Stellen der Planta auslösen. Auch wenn man die Achillessehne mit dem Tuber calcanei vom Fersenbeine abkneipt oder absägt, das Tuber in eine Klammer fasst, und nun bei passender Spannung der Sehne entweder diese selbst, oder das abgetrennte Knochenstück, oder die Klammer beklopft, erhält man den Reflex. Ebenso kann man ihn erhalten, wenn man die Sehne vom Fersenbeine abschneidet, anspannt und beklopft, oder wenn man endlich die Muskeln, die in die Sehne übergehen, mit einem Bindfaden umschnürt, diesen letzteren anspannt und beklopft. [1]

Der Schlag wird mit einem leichten Hämmerchen oder einfach und zweckmässig mit dem Griffe einer geraden Scheere geführt.

Die Muskeln, welche constant auf diese Beklopfung zucken, sind der Triceps surae und der Musculus plantaris. Die Sehne des letzteren geht nun zwar an der Achillessehne vorbei in die Planta pedis und endigt an den zweiten Phalangen der Zehen.[2] Sie hängt jedoch mit der Achillessehne durch Bindegewebszüge anatomisch zusammen und es zuckt thatsächlich der Plantaris zusammen mit dem Triceps surae beim Achillessehnenreflexe. Man kann daher wohl unbedenklich den ganzen Muskelcomplex der Gemelli, Soleus und Plantaris für unsere Zwecke als eine

---

[1] Die Verhältnisse sind ganz dieselben, wie ich sie für andere Muskeln beschrieben habe, in: Verhandlungen des IX. Congresses f. innere Medicin, Wiesbaden 1890, S. 428.

[2] Vergl. W. Krause, Die Anatomie des Kaninchens, Leipzig 1868 S. 121.

physiologische Einheit, als einen Muskel auffassen.[1] Ich habe denselben in meinen Versuchsprotokollen kurz als „Wadenmuskel" bezeichnet.

In einigen Versuchen habe ich um den Muskelreflex[2] rein, isolirt vom Knochenreflexe, studiren zu können, den „Wadenmuskel" vom Unter- und Oberschenkel abgelöst, durch die oberen Ansatzsehnen eine starke Nadel durchgestochen, unten die Sehne vom Fusse getrennt und nun den Muskel, der noch durch Gefässe und Nerven mit dem Körper zusammenhing, zwischen Klammern ausgespannt.

In manchen Fällen ist der Achillessehnenreflex multimusculär. Es zucken nämlich bei der Auslösung desselben von der Achillessehne aus manchmal auch Muskeln des Oberschenkels, namentlich der Biceps femoris.

Zur Rückenmarksdurchschneidung wurde das Thier in gewöhnlicher Weise aufgebunden, der Wirbelcanal in hinreichender Ausdehnung mit Knochenzangen eröffnet, die Dura mater zur Ansicht gebracht, und meist sofort, ohne weitere Präparation des Rückenmarkes, sämmtliche Weichtheile des Wirbelcanals mit einem schmalen, spitzen Messer durchschnitten. In die Wunde wurde zur Stillung der Blutung eine kleine Menge Penghawar Djambi gestopft und die Haut darüber vernäht.

Bei dieser Operation musste leider von der Narkose abgesehen werden, da jede Art derselben das Zugrundegehen des Thieres, welches eine unausbleibliche Folge des Eingriffes ist,[3] und damit das Erlöschen der Sehnenreflexe sehr beschleunigt. Wenn man indess die Operation vorher am Cadaver gut eingeübt hat, so lernt man dieselbe bald so ausführen, dass das Thier entweder gar keine Schmerzen äussert, oder doch nur bei der Durchschneidung der Hautnervenstämmchen neben dem Rück-

---

[1] Es kann für unsere Zwecke ebenso unbedenklich die Thatsache vernachlässigt werden, dass der Triceps surae beim Kaninchen selbst wiederum aus Partien weisser und rother Muskelfasern zusammengesetzt ist. Vergl. Ranvier, Archives de physiologie norm. et path. 1874, pp. 5, 446.

[2] Siehe meinen Vortrag, in: „Verhandlungen des Congresses f. innere Medicin" l. c.

[3] F. Goltz, Pflüger's Archiv, Bd. 8, S. 460.

grate und während der allgemeinen Krämpfe bei der Rückenmarksdurchschneidung. Die letzteren aber können auch durch Narkose nicht gänzlich vermieden werden.

Nachdem das Brustmark durchtrennt war, wurde die Befestigung des Thieres gelockert und dasselbe durch 30 bis 45 Minuten, am besten vor dem warmen Ofen, oder den hinteren Theil in ein Tuch gehüllt, ausruhen gelassen.

Nach dieser Zeit sind wieder deutliche Sehnenreflexe zu constatiren.

Nun wurde das Thier neuerdings, und zwar in Rückenlage, befestigt, und es wurden der „Wadenmuskel" und die Äste des Ischiadicus präparirt. Zu dem Behufe wurde ein Hautschnitt auf der hinteren Fläche des Beines in der Richtung der Axe der Extremität von der Mitte des Oberschenkels bis zur Ferse geführt, die Haut abgelöst, eine grössere über der Fascie verlaufende Vene zwischen zwei Ligaturen durchschnitten, dann die Fascie gespalten, der untere Theil des Biceps femoris, der in die Fascie des Unterschenkels übergeht, eventuell auch der untere Theil des Semimembranosus durchtrennt und zurückpräparirt. Entfernt man noch einige Fettklümpchen aus der Kniekehle, so sind hiedurch der Gastrocnemius und die Äste des Ischiadicus: Cutaneus femoris posterior, Tibialis und Peroneus freigelegt. Man präparirt noch die Achillessehne frei, fasst den Fuss in eine Klammer, welche an einem festen Stativ stellbar ist und fixirt damit das Sprunggelenk in Dorsalflexion. Eine passende Unterlage wird unter das Knie gelegt und so der „Wadenmuskel" mässig gespannt. Der zweckmässige Grad von Spannung, bei dem der Reflex am besten ist, muss ausprobirt werden.

Bei der Präparation wird mit Wattabäuschchen, die mit physiologischer Kochsalzlösung befeuchtet sind, getupft. Die freigelegten Muskeln und Nerven müssen von Zeit zu Zeit mit Blut oder Kochsalzlösung befeuchtet und mit der zurückgeschlagenen Haut auf einige Augenblicke bedeckt werden, weil sie rasch trocknen und abkühlen. [1]

---

[1] Die Muskeln und Nerven des Kaninchens sind gegen Austrocknung und Abkühlung besonders empfindlich, sie erleiden dadurch rasch Einbusse an ihrer Vitalität. Besonderen Einfluss mag hiebei in unseren Versuchen

An den so präparirten Thieren wird nun **folgender Versuch** ausgeführt:

Man überzeugt sich, dass der Achillessehnenreflex prompt vorhanden ist. Nun wird mit einem Scheerenschlag der Nervus peroneus, der zum „Wadenmuskel" in keiner anatomischen Beziehung steht, durchgeschnitten, und hierauf abermals der Achillessehnenreflex geprüft. In den allermeisten Fällen ist der Reflex unmittelbar nach der Durchschneidung sehr gering, in vielen Fällen gänzlich verschwunden. Nach einigen Secunden bis zu einer oder zwei Minuten kehrt er allmälig zur vollen Stärke zurück. Schneidet man jetzt wieder ein Stückchen vom centralen Stumpfe des Nerven ab, so wird der Reflex wieder inhibirt, stellt sich dann nach einiger Zeit wieder in seiner normalen Intensität ein. Diesen Versuch kann man oft sechs bis acht Mal wiederholen, so lange noch Nerv zum Abschneiden verfügbar ist.

Bei der Durchschneidung des Nerven treten bei manchen Thieren reflectorische Krämpfe von kurzer Dauer ein. Der Effect der Hemmung ist der Stärke dieser Krämpfe im Grossen und Ganzen proportional. Bei solchen Thieren bei denen der

---

die Störung der Circulationsverhältnisse durch den Rückenmarksschnitt haben. Der Abnahme der Contractionsfähigkeit geht mitunter ein Stadium äusserst gesteigerter Erregbarkeit voraus. Man kann in diesem Zustande Zuckungen erhalten, wenn man den motorischen Nerven eines Muskels leicht erschüttert, z. B. mit dem Finger betupft, oder ihn mit einem nicht vorgewärmten Operationsinstrumente, einer Pincette oder dergleichen berührt. Ich habe diese Erscheinung zu einer Zeit beobachtet, in der die Sehnenreflexe mit der Abnahme der Lebensthätigkeit bereits im Erlöschen waren, und bin das erstemal durch das höchst frappante Phänomen einer Muskelzuckung bei Beklopfen einer scheinbar indifferenten Stelle in grosses Erstaunen versetzt worden, bis die genaue Untersuchung ergab, dass es sich um directe mechanische Reizung des motorischen Nerven gehandelt hatte, welche durch einen gespannten Bindegewebsstrang vermittelt worden war. Ich glaube, ausdrücklich auf diese Quelle von Täuschungen und Irrthümern aufmerksam machen zu müssen, um so mehr, als gelegentlich schon Forscher von hervorragendem Rufe ähnlichen Täuschungen unterlegen sind. (Vergl. L. Hermann, Allg. Muskelphysik in: Hermann, Handbuch der Physiologie I. 1, Leipzig 1879, S. 113 und W. Biedermann, diese Sitzungsberichte, Bd. 97, S. 145.)

Krampf sehr heftig ist, tritt temporäres Verschwindendes Reflexes ein. Bei anderen Individuen mit geringeren Krampferscheinungen wird der Reflex nur merklich schwächer. Endlich kam es vor, dass die Hemmung sehr undeutlich war oder überhaupt nicht eintrat; bei diesen Thieren traten auch keine Reflexkrämpfe auf.[1]

[1] Ich habe bisher die Verminderung oder Aufhebung des Achillessehnenreflexes ohne Weiteres als „Hemmung" bezeichnet. Es lässt sich nun einwenden, dass die Erscheinung auch darauf beruhen könnte, dass die Erregbarkeit der grauen Substanz durch die reflectorischen Krämpfe temporär vermindert wird, mit anderen Worten, dass es sich um ein Ermüdungsphänomen handle.

Die Frage, auf die es ankommt, ist also die folgende: Sind die reflectorischen Krämpfe nach der Durchschneidung des sensiblen Nerven eine der Reflexminderung coordinirte Erscheinung, oder sind sie die Ursache der Reflexminderung?

Solche Reflexkrämpfe treten, wie schon die ersten Experimentatoren über die Hemmung durch centripetalen Reiz: Herzen, Setschenow und Nothnagel angeben, bei starker Reizung sensorischer Nerven häufig auf. Beim Frosche geht nach Nothnagel die bekannte Unterdrückung der Hautreflexe durch Faradisation des centralen Stumpfes eines durchschnittenen Ischiadicus und die Stärke des Reflexkrampfes zum Theile parallel, aber nur zum Theile. Wird nämlich der Versuch verhältnissmässig kurze Zeit nach der Durchschneidung des Rückenmarkes angestellt, so verursacht ein starker Strom einen ganz kurzen Reflexkrampf im anderen Beine und dann völlige Aufhebung der Reflexe in demselben, welche die Einwirkung des Stromes bis zu einer Minute überdauern kann. Ist der Strom nur schwach, dann fehlen in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle Krampf und Reflexherabsetzung gänzlich oder sind beide nur in sehr geringem Masse vorhanden. Wenn aber der Versuch einen oder mehrere Tage nach der Rückenmarksdurchschneidung angestellt wird, dann ändert sich die Sache. Dann ruft die Faradisation des Nerven längerdauernde klonische Reflexkrämpfe hervor, die Unterdrückung der Reflexthätigkeit dagegen fehlt meistens gänzlich. Beim Frosche ist demnach das Verhalten der Reflexkrämpfe und der Hemmung nur bei einem gewissen Zustande des Rückenmarkes parallel.

Bei anderen Thieren wieder treten solche Reflexkrämpfe sogar bei Einflüssen auf, welche nicht zur Verminderung, sondern zur Bahnung der Sehnenreflexe führen. Derartige Experimente am Patellarreflex des Hundes werden in dieser Abhandlung weiter unten mitgetheilt.

Ich glaube es demnach für wahrscheinlicher halten zu sollen, dass der Reflexkrampf in unseren Versuchen nur eine Begleiterscheinung ist und dass wir es bei dem Verschwinden des Sehnenreflexes mit einem wirklichen Hemmungsphänomen zu thun haben.

Mehrmals habe ich beobachtet, dass bei Vorhandensein eines multimuskulären Reflexes die Hemmung für den eigentlichen Achillessehnenreflex eine vollständige war, während die Reflexzuckung im Biceps femoris nur wenig oder gar nicht beeinflusst wurde.

Wenn die Hemmung vom Nervus peroneus aus sehr stark war, dann gelang es auch, durch Insultirung des Nervus cutaneus cruris posterior (Krause) solche zu erzeugen. In anderen Fällen war die Durchschneidung dieses Hautnerven ohne Einfluss auf den Reflex.

Als Beispiele sind im Folgenden einige Versuchsprotokolle mitgetheilt. Zuerst eine Beobachtung von intensiver Hemmung:

26. Februar 1890. Grosses albinotisches Kaninchen. Kräftiges Thier.

3h 10m. Nachmittags. Unteres Brustmark durchgeschnitten.

3h 40m. Es wird am linken Beine durch Trennung des Biceps femoris und des Semimembranosus der Ansatz des Gastrocnemius am Oberschenkel freigelegt. Prompter Achillessehnenreflex.

3h 45m. Tuber calcanei mit der sich daran ansetzenden Achillessehne wird abgekneipt und in einer Klammer befestigt.

Beklopfung der Sehne ruft prompte Zuckung im Wadenmuskel hervor.

Durch die oberen Ansatzsehnen des Wadenmuskels wird eine Nadel durchgestossen, der Muskel selbst vom Knochen abgelöst und mittelst der Nadel, in die eine zweite Klammer gefasst wird, gespannt.

4h. Prompter Achillessehnenreflex. Durchschneidung des N. peroneus. Sehr starke klonische Krämpfe im Wadenmuskel.

Die Parallelität der Stärke des Reflexkrampfes und der Grösse und Dauer der Herabsetzung des Sehnenreflexes würden darauf beruhen, dass beide in gleichem Masse von der Fähigkeit des Rückenmarkes abhängen, durch einen äusseren Reiz beeinflusst zu werden.

Damit ist natürlich nicht die Frage tangirt, ob nicht in letzter Linie wieder die Hemmung auf einer Verminderung der Erregbarkeit der grauen Substanz beruhe, wie es die bekannte Theorie von Goltz postulirt. (F. Goltz, Beiträge zur Lehre von den Functionen der Nervencentren des Frosches. Berlin 1869, S. 39 ff.)

Vergl. ferner: Herzen, Expériences sur les centres modérateurs de l'action réflexe. Turin 1864. — J. Setschenow, Über die elektrische und [illegible] sensiblen Rückenmarksnerven des Frosches. Graz [illegible] med. Wissenschaften 1869, S. 211 und

Auf Beklopfen der Achillessehne keine Zuckung (mehrmals).

Der Muskel, welcher etwas trocken geworden ist, wird mit Blut befeuchtet und mit Haut bedeckt.

1^m Ruhe.

4^h 3^m. Schwäche, allmälig prompte Reflexe.

4^h 4^m. Prompte Reflexe.

4^h 5^m. Durchschneidung des N. cutaneus cruris posterior.

Krämpfe im Wadenmuskel, welche einige Secunden dauern.

Nach Aufhören derselben auf Beklopfen der Achillessehne kein Reflex im Wadenmuskel, wohl aber deutliche Zuckung im Biceps femoris (früher nicht beachtet).

Nach 2 Minuten Pause prompte Zuckung im Wadenmuskel bei Beklopfung seiner Sehne, gleichzeitige Zuckung im Biceps femoris.

4^h 8^m. Abschneidung eines Stückchens vom centralen Stumpfe des N. peroneus. Krämpfe im Wadenmuskel. Auf Beklopfen der Achillessehne keine Zuckung.

4^h 9^m. Wieder deutlicher Achillessehnenreflex.

4^h 10^m. Durchscheidung des N. tibialis posticus (d. h. des motorischen Nerven des Wadenmuskels).

Äusserst heftige klonische Krämpfe im Wadenmuskel.

Nach Aufhören derselben ein andauerndes Wogen und Schwirren im Muskel mit wurmförmigen Bewegungen.

Auf Beklopfen der Sehne keine Zuckung.

Dieselbe kehrt nicht wieder. Thier mit Chloroform getödtet.

Die folgende Beobachtung zeigt eine viel schwächere Hemmung:

10. Mai 1891. Grosses, weisses Kaninchen. Wenig kräftig.

10^h 45^m Vormittags Brustmark durchschnitten.

11^h 25^m. Linkes Bein. Wadenmuskel und die Äste des Ischiadicus freigelegt.

Prompter Achillessehnenreflex.

Durchschneidung des N. peroneus.

Hierauf kein Reflexkrampf. Der Achillessehnenreflex vielleicht etwas schwächer als vorher, aber nicht mit Sicherheit zu constatiren.

Ein Schnitt durch den centralen Stumpf.

Diesmal der Reflex nach dem Schnitte merklich schwächer. De Reflex erholt sich bald.

Nochmals Schnitt.

Erfolg der Hemmung nicht sicher.

Durchschneidung des N. cutaneus posterior ohne Einfluss auf den Reflex.

Die Hautwunde am Beine wird geschlossen.

11^h 40^m. Rechtes Bein. Wadenmuskel und Äste des Ischiadicus freigelegt.

Prompter Achillessehnenreflex.

Durchschneidung des N. peroneus.

Kurz dauernder Krampf im Wadenmuskel, der aus einigen Zuckungen besteht.

Reflex ist verschwunden, kehrt nach dem dritten oder vierten Schlage wieder, ist bei dem achten Schlage wieder so kräftig wie vorher. (Circa 25 Secunden nach der Durchschneidung.)

Abermals Schnitt durch den centralen Stumpf.

Eine einzige Reflexzuckung durch den Schnitt. Achillessehnenreflex nicht ganz geschwunden, doch bedeutend schwächer als vorher.

Mit dem fünften bis sechsten Schlage wieder normaler Reflex.

Abermals ein Stückchen abgeschnitten. Einige ganz schwache Reflexzuckungen durch den Schnitt ausgelöst.

Achillessehnenreflex diesmal gänzlich geschwunden, kehrt aber nach einigen Schlägen wieder.

Wieder ein Stückchen abgeschnitten. Reflex deutlich geringer geworden, erholt sich nicht mehr zur früheren Stärke.

Durchschneidung des N. cutaneus cruris post. ohne Einfluss auf den Reflex.

12^h 10^m. Thier getödtet.

Man sieht aus dem zweiten der mitgetheilten Experimente, dass der Verlauf des Versuchs am selben Thiere an beiden Beinen verschieden sein kann, dass sogar das Verhalten des Reflexes aus derselben Extremität Schwankungen unterworfen ist. Man hat es also keineswegs mit Versuchen zu thun, die unter allen Umständen „gehen".

Es handelt sich eben darum, in welchem Zustande der Activität und der Erregbarkeit das Stück Centralnervensystem, dessen Vorgänge wir mit Hilfe der Sehnenreflexe studiren, angetroffen wird.

Beim Kaninchen arbeitete ich recht eigentlich an einem sterbenden Thiere. Wie bereits Goltz[1] hervorgehoben hat, vertragen diese Thiere die Durchschneidung des Rückenmarkes sehr schlecht, sie gehen längstens innerhalb vierundzwanzig Stunden daran zu Grunde.

Das Verhalten des Rückenmarks ist also, grob schematisch aufgefasst, im Allgemeinen das Folgende: Nach der Durchschneidung entsteht ein tiefer Shock mit Hemmung aller Functionen. Dann erholt sich das Rückenmark, die Activität steigt bis zu einer gewissen Höhe, verbleibt auf derselben eine

---

[1] L. c.

Zeit lang, hierauf fällt dieselbe ab, indem das Thier allmälig an den allgemeinen Folgen der Durchschneidung — im Wesentlichen die Abkühlung der hinteren Körperhälfte — zu Grunde geht. Es ist demgemäss nur während einer gewissen Zeit, die oft ziemlich kurz ist, möglich, die Sehnenreflexe am Kaninchen zu studiren.

Auch während dieser „normalen“ Zeit kann der Zustand des Rückenmarkes sehr verschieden sein. Ausser dem Verhalten der Hemmungserscheinungen weist die verschiedene Intensität der Krämpfe, die reflectorisch infolge von Insulten auftreten, darauf hin.

Von den Reflexkrämpfen, die bei Durchschneidung von Nerven auftreten, habe ich bereits gesprochen.

Ähnliche tonische und klonische Krämpfe habe ich bei manchen Thieren gelegentlich von Sehnenreflexversuchen in einzelnen Muskeln auftreten gesehen, wenn ich die Sehne vom Ansatzpunkte ablöste und so den Muskel seiner gewohnten Dehnung beraubte.

Im Allgemeinen kann ich aber sagen, dass die Existenz einer Hemmung der Sehnenreflexe sich beim Kaninchen in der überwiegenden Mehrzahl der Beobachtungen nachweisen liess.

Anders verhält es sich beim Hunde. Man legt die Theilungsstelle des Ischiadicus frei, indem man einen Hautschnitt in der längeren Diagonale der Kniekehle führt, der äusseren Hälfte der kürzeren Diagonale entsprechend noch einen auf dem früheren Schnitte senkrechten macht, die beiden dreieckigen Hautlappen nach aussen abpräparirt und den M. Biceps femoris im unteren Theile zwischen zwei Massenligaturen durchschneidet. Prüfte ich nun den Achillessehnenreflex, durchschnitt den Nervus peroneus und löste unmittelbar danach wieder den Achillessehnenreflex aus, so liess sich kein Unterschied wahrnehmen. Ich habe den Versuch mehrmals, jedesmal mit dem gleichen negativen Resultate ausgeführt.

C) Versuche über Ermüdung und Bahnung.

Die folgenden Beobachtungen wurden ausschliesslich an Hunden, und zwar am Patellarreflexe angestellt. Als Reiz

dienten Faradisation des Rückenmarkes und des Ischiadicus des anderen Beines.

Einige Vorversuche hatten ergeben, dass die richtige Wahl der Versuchstechnik von massgebender Bedeutung für das Gelingen war. Insbesondere kam es auf fünf Punkte an:

1. Die Narkose,
2. die Fixirung des Thieres,
3. die Verwendung eines Instrumentes, welches gestattete, beliebig viele Schläge von constanter Stärke zu ertheilen,
4. die Übertragung der Reflexbewegungen auf eine Schreibvorrichtung,
5. die Verwendung von Rückenmarkselektroden, welche bei Umlegung des Thieres sicher ihren Platz nicht veränderten.

Ad 1. Die Thiere wurden während der Versuche in tiefer Morphin- oder Morphin-Chloralhydrat-Narkose gehalten.

Ad 2. Der Patellarreflex des Hundes beschränkt sich in der Regel nicht auf Bewegungen im Kniegelenke: es sind daran gewöhnlich auch die Gelenke der Hüfte und des Fusses betheiligt. Für diese Untersuchungen habe ich mich jedoch auf die Beobachtung der Bewegungen des Unterschenkels gegen den Oberschenkel beschränkt, und es wurde der Oberschenkelknochen der Extremität fixirt, an welcher der Versuch angestellt wurde. Zu diesem Zwecke wurde folgendermassen verfahren:

Es war das tief narkotisirte Thier in der Rückenlage am gewöhnlichen Hundebrette festgebunden. Nun wurde an der Aussenseite des Oberschenkels quer zur Axe desselben ein Hautschnitt geführt. Indem man die Fascie zart abpräparirt, eröffnet man den Spalt zwischen M. Biceps femoris und M. Vastus externus, welche beide man an der verschiedenen Anordnung ihrer Fasern unterscheidet. Man erweitert jetzt die Hautwunde durch einen zweiten in der Richtung des Muskelspaltes geführten, zum früheren senkrechten Hautschnitt, zieht den Biceps mit einem stumpfen zweizinkigen Haken nach hinten und eröffnet durch einige Schnitte in das Bindegewebe den Muskelspalt vollends, der bis an den Oberschenkelknochen führt. Der Vastus externus wird bei der Operation am besten gar nicht berührt, oder höchstens mit dem in physiologische Kochsalzlösung getauchten Finger. (Da hier kein irgendwie nennenswerthes Gefäss verläuft,

hat man es mit keiner Blutung zu thun und es ist desshalb die Präparation mit dem Messer dem rohen Auseinanderziehen der Muskeln weit vorzuziehen). Nun wird das Periost des Femur in der Längsrichtung eingeschnitten und der Knochen mit einem Drillbohrer in frontaler Richtung durchbohrt.

In den gebohrten Canal wird eine passende — nicht zu dünne — Schraube aus Eisen (sogenannte „Holzschraube") eingeschraubt. Dieselbe muss so lang sein, dass der Kopf etwa einen halben Centimeter über die Muskelbäuche hervorragt. Nun wird die Hautwunde rings um die Schraube vernäht. Wird nun diese in eine massive eiserne Klammer gefasst, welche ihrerseits an einem an den Tisch angeschraubten Stative stellbar ist, so ist das Thier nunmehr vollkommen fixirt.

In einigen Versuchen habe ich von dem Muskelspalt zwischen Biceps und Vastus externus aus in der Länge von etwa drei Centimetern die Musculatur vom Oberschenkelknochen mittelst eines gekrümmten Elevatoriums abgelöst und durch den Spalt eine sehr starke Klammer eingeführt, in die der Knochen gefasst wurde.

Es ist jedoch diese letztere Befestigungsmethode im Allgemeinen weniger zu empfehlen, da bei der Operation Verletzungen der Musculatur nicht vermieden werden können und diese ausserdem noch dadurch geschädigt wird, dass sie dauernd mit einer grossen Masse kalten Metalls in Berührung bleibt.[1] Indessen hat gerade diese, eigentlich unzweckmässige Befestigung zu einigen interessanten Beobachtungen Veranlassung und Aufklärung gegeben.

Ad 3. Es finden sich in der Literatur, namentlich in jenen Arbeiten, die sich mit Messungen der zeitlichen Verhältnisse der Sehnenreflexe beschäftigen, eine ziemliche Menge von Schlagvorrichtungen für den Patellarreflex angegeben, welche jedoch sämmtlich für meine Zwecke nicht geeignet waren. Es handelte sich darum, einen Apparat zu verwenden, bei dem der Hammer unmittelbar nach dem nach abwärts gerichteten Schlage auf die Patellarsehne sich von derselben wieder erhob. Die einzelnen

---

[1] Es wurde zwar die Klammer vor der Anlegung auf Bluttemperatur erwärmt.

Schläge mussten von gleicher Stärke sein. Die naheliegende Anwendung einer elektromagnetischen Vorrichtung wollte ich wegen der lästigen Complicirtheit vermeiden, die die ohnehin sehr zeitraubenden Vorbereitungen zu jedem Versuche noch vermehrt hätte. Ich habe mich desshalb der Federkraft bedient und folgendes Princip bei der Construction verwendet.

Wird eine gerade Feder, welche an einem Ende befestigt ist, dadurch in Schwingungen versetzt, dass das freie Ende weit aus der Ruhelage entfernt und dann losgelassen wird, so nehmen die Ausschläge anfangs sehr rasch ab, so dass die Feder, nachdem sie einige wenige grosse Schwingungen vollführt hat, von denen jede kleiner war als die vorhergehende, sehr bald nur in kleinen Excursionen um die Ruhelage schwingt. Wird das Ende der Feder jedesmal bis zu einem bestimmten Punkte abgebogen, so ist ein bestimmter Punkt der anderen Seite das Maximum des Ausschlages, das nur einmal bei jeder Reihe von Schwingungen erreicht wird. Ein Gegenstand, der sich in diesem Punkte befindet, erhält daher jedesmal einen sehr kurz dauernden Schlag von constanter Stärke, vorausgesetzt, dass die Elasticität der Feder constant ist. Diese Voraussetzung kann man bei geringen Temperaturschwankungen für die Grenzen der Versuchsfehler, auf die es hier ankommt, unbedenklich machen.

Nach diesem Principe habe ich den auf Taf. I, Fig. 1, abgebildeten „Reflexhammer" anfertigen lassen.

Mit einer runden, eisernen Stange *a*, welche mittelst Kreuzkopfs an einem an den Tisch angeschraubten Stative stellbar ist, sind zwei vierkantige Stangen *b* und *c* vernietet. Die Stange *b* ist zweimal rechtwinkelig gebogen und trägt auf ihrem oberen Theile eine verschiebbare Backe *f* aus Messing, mit deren Hilfe eine gerade Feder *d* (Miederplanchette) mittelst Schraube festgeklemmt ist. Die Stange *c* ist in einer zur Stange *b* parallelen Ebene in einem stumpfen Winkel gebogen und trägt an ihrem oberen Ende einen Reiber *e* aus Messing, der senkrecht auf der Ebene der Zeichnung steht. Seine Excursionsfähigkeit ist durch einen rückwärts angebrachten Stift, der in der Abbildung nicht sichtbar ist, auf ein geringes Mass beschränkt. Durch diesen Reiber wird das obere Ende der Feder *d* festgehalten; wird sein Griff niedergedrückt, so schnellt die Feder bis zur (punktirten) Lage *d'* hinab

und kehrt nach wenigen grösseren Schwingungen, von denen keine die Lage *d'* mehr erreicht, in eine mittlere Stellung zurück, aus der sie mit der Hand wieder in die Höhe gehoben wird, worauf man sie mit dem Reiber *e* fixirt. An der Feder, etwas unterhalb ihres oberen Endes, ist ein beilförmiges Hämmerchen *g* aus weichem schwarzen Radirgummi,[1] mittelst zweier Schräubchen befestigt. Seine untere Kante ist derart schief abgestutzt, dass sie beim Aufschlagen desselben — in der Lage *d'* — horizontal zu liegen kommt.

Mit dieser einfachen Vorrichtung kann man bei richtiger Einstellung beliebig viele Schläge von gleichbleibender Stärke ertheilen.

Ad 4. Zur Schreibung wurden die Bewegungen des Unterschenkels in der Verticalebene verzeichnet. Nun ist zwar das Kniegelenk kein Charnier, und es geschehen in demselben auch Bewegungen in seitlicher Richtung. Dieselben sind jedoch so unbedeutend, dass sie für die Zwecke unserer Untersuchungen nicht in Betracht kommen.[2]

Ich habe desshalb die auf Taf. I, Fig. 2, schematisch dargestellte Methode der Schreibung gewählt. (In der Abbildung sind alle unwesentlichen Theile, als Stative u. dergl., weggelassen.)

Es wird ein kleiner Hautschnitt auf der äusseren Seite der Vorderfläche des Unterschenkels geführt, zwischen den Extensoren eingegangen, die Tibia blossgelegt, mittelst eines Drillbohrers in frontaler Richtung durchbohrt und die gegenüberliegende Haut der Innenseite durchstossen. Durch den gebohrten Canal wird ein Seidenfaden gezogen und seine Enden zusammengeknüpft. Derselbe ist mittelst feiner Häkchen mit einem zweiten Faden zusammengehängt, der an einer kleinen leichten Scheibe aus Hartkautschuk angreift. In den Rand der Scheibe sind zwei Nuten eingeschnitten. In der einen Nute ist der erwähnte Faden angekittet, in der

[1] In einigen Versuchen verwendete ich ein Hämmerchen aus Holz. Die Anwendung dieses harten Instrumentes hatte, wie unten beschrieben werden wird, gelegentlich das Auftreten eines paradoxen Kniephänomens zur Folge.

[2] In einer Beobachtung, die später (S. 280) mitgetheilt ist, war die seitliche Beweglichkeit des Kniegelenkes allerdings von Bedeutung.

zweiten zieht ein Seidenfaden in entgegengesetzter Richtung zu einer stählernen Feder, welche an einem Brettchen aus hartem Holze befestigt ist.

Das Brettchen ist an einem Stative so angebracht (nicht abgebildet), dass es in beliebige Höhe und Neigung gegen die Horizontalebene gestellt werden kann. Durch die Spannung der Feder ist der Unterschenkel suspendirt.

An der Kautschukscheibe ist in einem Radius derselben eine Feder aus spanischem Rohre befestigt, welche auf einer Kymographiontrommel schreibt, die mit berusstem Glanzpapier überzogen ist. Die Patellarreflexe werden als Zacken verzeichnet, deren Spitzen nach unten gerichtet sind.

Ad 5. Als Rückenmarkselektroden dienten feine Kupferdrähte, an deren Enden kleine Kugeln angeschmolzen waren. Zur Befestigung einer solchen Elektrode war ein Zinkblechstreifen dem Rücken des Thieres entsprechend gebogen und an beiden Enden mit Löchern versehen, durch die ein Band um den Bauch des Thieres gezogen wurde. In ein Loch in der Mitte des Blechstreifens (Taf. I, Fig. 3) war eine aus zwei ineinander geschraubten Stücken bestehende Hülse aus Hartkautschuk eingesetzt, in deren Mitte sich eine axial durchbohrte Klemme aus Messing befand, welche die Leitungsschnur und die Elektrode aufnahm. Nachdem die Elektrode in das Rückenmark eingestossen war, wurde sie in der Klemme befestigt, der Blechstreifen an den Bauch, respective Thorax, gebunden, die Hautwunde am Rücken möglichst vernäht und der Streifen durch die vier kleinen Löcher um die Mitte an die Haut angenäht. —

Die ganze Versuchsanordnung gestaltete sich demgemäss nun folgendermassen:

Das Thier wurde durch eine subcutane Injection von 0·2 Morph. mur. und Inhalation von Äther tief narkotisirt, der Wirbelcanal im unteren oder mittleren Brusttheile mit Knochenzangen eröffnet, das Rückenmark blossgelegt. Dasselbe wurde an zwei etwa einen halben Centimeter von einander entfernten Stellen quer durchschnitten.

Der obere Schnitt wurde angebracht, damit bei der Faradisation des unteren Abschnittes nicht durch Stromschleifen, die nach oben dringen, Schmerz verursacht würde. Bei sehr starken

Strömen ist diese Massregel jedoch ohne Wirkung. Nach der Durchschneidung wurde ein wenig Penghawar in die Wunde gestopft, die Hautwunde durch Naht geschlossen. Unmittelbar darauf wurde das Sacralmark (zu einem sogleich zu erwähnenden Zwecke) freigelegt, in die Wunde ebenfalls etwas Penghawar gestopft, die Haut darüber vernäht.

Nun wurden beide Tibien durchbohrt und Seidenfäden durchgezogen. In einigen Versuchen wurde auch gleich der Oberschenkelknochen blossgelegt und die Schraube zur Fixirung eingedreht.

Nach diesen Operationen wurde das Thier durch sechs bis sieben Stunden am warmen Ofen ausruhen gelassen.

Nach dieser Zeit erhielt es wieder 0·2 Morph. mur. subcutan. In einigen Versuchen wurde jetzt auch eine Jugularis freigelegt und zur Verabreichung von Chloralhydrat eine Cantüle eingebunden. Nachdem Narkose eingetreten war, wurden die Hautwunden am Rücken wieder geöffnet und in das Brust- und Sacralmark je eine der beschriebenen Elektroden eingestossen und in der oben angegebenen Weise befestigt.

Jetzt wurde der Hund auf den Rücken gelegt festgebunden und der Oberschenkel an der Schraube oder mit der jetzt eingeführten Knochenklammer in der angegebenen Weise befestigt.

Nun wurde der Unterschenkel an die Schreibvorrichtung angehängt und endlich der „Reflexhammer“ angebracht. Die Einstellung des letzteren war ziemlich mühsam und erforderte viele Zeit, da auch die Stellung des Oberschenkels und die Spannung der Feder an der Schreibvorrichtung immer wieder geändert werden mussten, bis die Reflexe möglichst schön waren. War aber die Vorrichtung einmal eingestellt, so konnte das Thier stundenlang beobachtet werden, wenn nur von Zeit zu Zeit durch Application von Morphin oder Chloralhydrat für die Narkose gesorgt wurde. Änderte sich im Verlaufe des Versuches der Tonus der Oberschenkelmuskeln sehr bedeutend, so musste allerdings der Hammer neu eingestellt werden.

Die Beobachtungen selbst wurden in der Weise vorgenommen, dass durch längere Zeit, immer nach Pausen von einigen Minuten, Reihen von Reflexen verzeichnet wurden. War eine gewisse Constanz im Verhalten derselben eingetreten, so wurde

die Faradisation des Rückenmarkes oder des Ischiadicus des anderen Beines vorgenommen und danach wieder durch einige Zeit die Reflexe verzeichnet.

Es kommen also in Betracht: erstens das Verhalten der Reflexe ohne besondere äussere Reize, zweitens die Reaction der Reflexe auf Reize.

In ersterer Beziehung ist Folgendes zu bemerken:

In der Mehrzahl der Beobachtungen waren die Ausschläge im Anfange von einer gewissen mittleren Höhe. Nach einiger Zeit wurden sie kleiner und zugleich zeigte sich eine deutliche Ermüdbarkeit des Rückenmarks für den Reflex. Es wurde nämlich nur etwa jeder vierte bis sechste Schlag mit einer deutlichen Reflexcontraction beantwortet, während die dazwischen erfolgenden Schläge nur ganz schwache Zuckungen auslösten, oder sogar solche, bei denen man zweifeln musste, ob es sich um Ausschlag durch Muskelzuckung oder einfach um den Effect der mechanischen Erschütterung des Beines handelte. Eine solche Curve zeigt beispielsweise Taf. IV. 7^h 53^m. (Von rechts nach links zu lesen!)

In anderen Versuchen waren von vornherein sehr starke Reflexe mit bedeutendem Ausschlage vorhanden, oft aus mehrfachen Contractionen bestehend (Taf. IV, die Curven der letzten Zeile).

Wieder in anderen Fällen waren anfangs Reflexe vorhanden, dieselben erloschen nach einiger Zeit gänzlich. Gewöhnlich ging dem vollständigen Verschwinden ein Stadium ausgesprochener Ermüdbarkeit für den Reflex voraus. Dabei verhielt sich das Bein, welches zur Schreibung verwendet wurde, und das andere freie meist gleich. In einigen Fällen aber schwand an dem ersteren Beine zu einer Zeit der Patellarreflex, in der er am anderen freien noch vorhanden, ja mitunter sogar sehr stark war.

Endlich sah ich einmal ein Thier, an welchem absolut keine Patellarreflexe hervorzurufen waren und bei dem auch nach der sogleich zu besprechenden Reizung des Ischiadicus und der Einspritzung von Strychnin keine auftraten.

Was zweitens die Reaction der Reflexe auf Reize betrifft, so habe ich, wie schon erwähnt, als Reiz nur den faradischen Strom verwendet. Die Vortheile, welche derselbe von vornherein

gegenüber mechanischen, thermischen und chemischen Reizen darbietet, sind so bedeutend und die Resultate, die ich bei Anwendung desselben erzielt habe, waren so befriedigend, dass ich auf Versuche mit anderen Arten von Reizen verzichtet habe. Es liess sich nun im Verhalten der Reflexe gegen Reizung deutlich ein gesetzmässiges Verhalten constatiren:

a) In allen Beobachtungen, in welchen die Reflexe schwach waren, oder allmälig geringer wurden, so dass das Rückenmark, wenn ich so sagen darf, allmälig „einschlief", wurden nach Einwirkung genügend starker faradischer Ströme sehr starke Reflexe hervorgerufen. Dieselben nahmen continuirlich ab und waren nach einigen Minuten wieder auf den früheren Stand herabgesunken. Eine neuerliche Reizung stellte wieder starke Reflexe her, dieselben nahmen bald wieder ab. Dieser Versuch konnte beliebig oft wiederholt werden. Das ist nun genau die Erscheinung, die S. Exner „Bahnung" genannt und bei Reizung centripetaler Bahnen gesehen hat.

Wendete ich schwächere Ströme an, so war die Bahnung weniger ausgeprägt. Sank die Intensität des Stromes unter ein gewisses Mass, so blieb die Reizung ohne Wirkung,[1] ebenso wenn die Reizung zu kurz dauerte.[2]

b) Wenn sehr starke Reflexe vorhanden waren, so wurde durch die Application des faradischen Stromes auf das Rückenmark eine bedeutende Herabsetzung derselben für kurze Zeit erzielt.

Gelegentlich hatte es den Anschein, als ob die beiden Wirkungen *a)* und *b)* sich combinirten. Es war nämlich unmittelbar

---

[1] Es wurden Dauer und Stärke der Faradisation vielfältig variirt. Durch Einwirkung ganz schwacher Ströme, welche keine Bewegungen der Extremitäten erzeugten, gelang es mir nicht, eine merkliche Wirkung zu erzielen, auch dann nicht, wenn die Application bis zu 20 und 30 Minuten dauerte.

[2] Ich glaube vermuthen zu dürfen, dass in diesem Umstande das negative Resultat, welches Reichert bei seinen auf S. 6 angeführten Versuchen erhielt — zum Theile wenigstens — begründet war. Eine wirkliche Kritik dieser Arbeit kann ich jedoch nicht geben, da die Mittheilung äusserst kurz gehalten ist, auch keine Versuchsprotokolle enthält.

nach der Reizung der Reflex geringer, als vorher; nach kurzer Zeit aber traten mächtige Ausschläge auf, die wieder allmälig schwächer wurden. Es entspricht dies vollkommen der allgemeinen Erfahrung, nach der Ermüdung und Reizung die mit einander unablässig ringenden Gewalten im Nervensysteme sind.

Im Folgenden theile ich nun einige Beobachtungen mit den Curven in extenso mit, da ich die weiteren Erörterungen an die Besprechung der einzelnen Versuche mit ihren Details knüpfen muss. Die Curven finden sich auf Taf. II—V. Sie sind photolithographische Reproductionen der Originalcurven. Sie sind sämmtlich von rechts nach links zu lesen.

14. April 1891. Mittelgrosser gelbbrauner Hund. 0·2 Morph. mur. subcutan, dann Ätherinhalation.

$10^h 30^m$ Vormittags. Unteres Brustmark durchschnitten. Geringe Blutung. Unmittelbar darauf das Sacralmark freigelegt.

5^h Nachmittags. 0·2 Morph. mur. subcutan, dann noch etwas Ätherinhalation.

Beide Tibien durchbohrt, ins Rückenmark die Elektroden eingeführt.

Der rechte Femur wird freigelegt und in die Knochenklammer gefasst.

Die Apparate werden eingestellt.

6^{hm} 17. Schreibung (die Curven siehe auf Taf. II, Serie I). Jede grosse Zacke entspricht einem Patellarreflex.

$6^h 17^m$ bis $6^h 21^m$. Reizung des Rückenmarkes mit ganz schwachem Strome.

$6^h 22^m$. Schreibung. Leichter Tremor des Beines während derselben. Die Reflexe sind kleiner geworden.

$6^h 29^m$. Schreibung. Kleine Reflexe.

$6^h 33^m$ bis $6^h 38^m$. Reizung des Rückenmarkes mit ganz schwachem Strome.

$6^h 38^m$. Schreibung. Die Ausschläge des Beines sind so minimal, dass es wahrscheinlich ist, dass dieselben nur mechanische Erschütterungen darstellen.

$6^h 39^m$ bis $6^h 41^m$. Reizung des Rückenmarkes mit stärkerem Strome, so dass leichter Tetanus der Beine entsteht.

$6^h 42^m$. Schreibung. Deutliche Reflexe. Jeder zweite von ihnen ist kleiner.

$6^h 47^m$. Schreibung. Die Reflexe sind wieder kleiner geworden.

$6^h 55^m$. Keine deutlichen Reflexe. Es wird die Stellung des Beines geändert, so dass das Knie stärker gebeugt ist.

$6^h 57^m$. Schreibung. Keine deutlichen Reflexe, wohl nur mechanischer Effect der Erschütterung.

Am linken freien Beine sind noch deutliche Reflexe vorhanden, doch zeigt sich ausgesprochene Ermüdbarkeit, indem die Reflexe mit jedem folgenden Schlage kleiner werden, so dass der vierte Schlag keine Reflexe hervorruft. Nach kurzer Pause wieder deutlicher Reflex, der mit dem vierten Schlage wieder verschwindet u. s. w.

Das rechte Bein wird in die frühere Stellung gebracht.

7h. Schreibung. Keine Reflexe vorhanden (wie 6h 57m).

7h 15m. Ebenso.

7h 19m. Ebenso.

7h 20m. Schwache Reizung des Rückenmarkes. Danach beim Klopfen aus freier Hand schwache Patellarreflexe.

7h 26m. Schreibung. Wie um 7h, nur mechanischer Effect des Schlages.

7h 28m bis 7h 29m. Reizung mit etwas stärkerem Strome, aber noch so schwach, dass keine Muskelcontractionen in den Beinen entstehen.

7h 29m. Schreibung. Wie vorher. Reflexe fehlend. Reizung mit starkem Strome durch 1/4 Minute, so dass mässiger Tetanus der Beine entsteht.

7h 30m. Schreibung. Ganz schwache, aber deutliche Reflexe.

7h 32m. Reizung mit enorm starkem Strome (Rollen des Inductionsapparates nahe über einander geschoben). Sehr starker Tetanus der Beine. Dauer der Reizung 1m.

Nach Aufhören der Reizung starker Tetanus in den Beinen nachdauernd. Nachdem derselbe geschwunden.[1]

7h 36m. Schreibung. Sehr starke Reflexe.

7h 40m bis 7h 50m. Schreibungen. Die Reflexe nehmen continuirlich ab, bis sie wieder ganz klein geworden sind.

7h 52m. Reizung des Rückenmarkes mit äusserst starkem Strome (wie früher) durch 1m.

7h 54m bis 8h. Schreibungen. Die Reflexe wieder sehr stark. Sie nehmen continuirlich ab.

8h 2m. Abermals Reizung mit äusserst starkem Strome durch 1m.

8h 3m bis 8h 11m. Schreibungen. Wieder anfangs sehr starke Reflexe, die allmälig abnehmen.

8h 12m. Nochmals sehr starke Reizung des Rückenmarkes durch 1m.

8h 14m bis 8h 18m. Schreibungen. Verhalten der Reflexe wie um 8h 8m bis 8h 11m.

8h 20m. Thier getödtet.

---

[1] Es ist dieses erste Mal, wie der Vergleich mit den folgenden Curven 7h 45m, 8h 3m und 8h 14m lehrt, ein wenig zu lange mit der Schreibung gewartet, und dadurch das erste Stadium der grössten Reflexsteigerung verpasst worden, welches eben noch in die Zeit der tetanischen Steifigkeit des Beines hineingefallen ist.

In diesem Versuche nahmen die anfangs deutlich vorhandenen Reflexe constant ab, bis sie so gut wie Null waren. Ganz schwache Ströme waren ohne Einfluss auf den Reflex. Ein etwas stärkerer Strom zeigte deutlich eine bahnende Wirkung (6 Uhr 42 Min.), die jedoch nur gering war.

Ein starker Strom von $^1/_4$ Minute Einwirkungsdauer verursachte schon stärkere Bahnung. Wirkte aber ein äusserst starker Strom durch 1 Minute ein, so war sehr intensive Bahnung zu constatiren, welche 6 bis 8 Minuten lang anhielt.

Die folgende Beobachtung zeigt ein wenig complicirtere Verhältnisse (Taf. III, Serie II und III).

24. April 1891. Mittelgrosser weisser langhaariger Hund (Weibchen). Anämisches Thier mit blassen Muskeln.

10h Vormittags. In Morphin-Äther-Narkose das untere Brustmark durchschnitten, dann das Sacralmark freigelegt und beide Tibien durchbohrt.

5h Nachmittags. Injection von 0·2 Morph. mur. Rückenmarkselektroden eingesetzt. Der rechte Femur wird in die Knochenklammer gefasst. Hölzernes Hämmerchen am „Reflexhammer".

5h 46m bis 5h 55m. Schreibungen (Taf. III, Serie IIa). Die Reflexe erweisen sich sämmtlich als „paradoxe" (Zacken zuerst nach oben gerichtet, und dann erst nach unten).

Wird die Patellarsehne nicht mit dem „Reflexhammer", sondern aus freier Hand mit dem Griffe einer geraden Scheere oder einfach mit der Kuppe des Zeigefingers beklopft, so sind die Reflexe normal. Wird aber der Schlag mit der Scheere so stark geführt, dass man den Widerstand des Knochens fühlt, und der Schlag etwa so intensiv ausfällt, wie der recht kräftige Schlag des Reflexhammers, so erhält man auch aus der Hand „paradoxe" Reflexe.

Die Curve *b* zeigt zwei unmittelbar aufeinanderfolgende Serien von Schreibungen: die erste von normalen Reflexen, durch Beklopfen mit dem Zeigefinger ausgelöst, die zweite von paradoxen Reflexen, bei Verwendung des „Reflexhammers" erzeugt.

7h. Das Thier ist etwas unruhig geworden. Blosslegung der linken Vena jugularis, Einführung einer Canüle in dieselbe und Injection einer 20procentigen Lösung von Chloralhydrat. In den linken Femur wird eine Schraube eingedreht und das Bein mittelst derselben fixirt.

7h 21m. Schreibung am linken Beine. (Taf. III, Serie III). Die Reflexe sind so schwach, dass es fraglich erscheint, ob man es mit wirklicher Muskelzuckung oder mit mechanischer Erschütterung zu thun hat.

7h 22m. Reizung des Rückenmarkes durch ziemlich starken faradischen Strom 1m lang.

7^{h} 23^{m}. Schreibung. Starke Reflexe.

7^{h} 24^{m}. Schreibung. Die Reflexe haben wieder bedeutend abgenommen.

7^{h} 25^{m} bis 7^{h} 26^{m}. Abermals Reizung des Rückenmarkes.

7^{h} 26^{m}. Schreibung. Steigerung der Reflexe.

7^{h} 27^{m}. Reflexe fast erloschen.

7^{h} 28^{m} bis 7^{h} 29^{m}. Reizung des Rückenmarkes. Der Strom noch etwas stärker.

7^{h} 30^{m}. Schreibung. Sehr starke Reflexe, welche gleich wieder abnehmen.

7^{h} 31^{m}. Reflexe ganz klein.

7^{h} 34^{m}. Schreibung.
7^{h} 35^{m}. Reizung des Rückenmarkes.
7^{h} 36^{m}. Schreibung. Starke Reflexe.
7^{h} 38^{m}. Schreibung. Reflexe klein.
(Die Curven sind missglückt.)

7^{h} 40^{m}. Schreibung. Reflexe so gut wie Null.

7^{h} 41^{m} bis 7^{h} 42^{m}. Reizung des Rückenmarkes.

7^{h} 42^{m}. Schreibungen. Starke Reflexe, die rasch abnehmen. (Beim 2. und 6. Reflexe sind spontane, krampfartige Zuckungen mit dem Reflex zusammengefallen.)

Thier getödtet.

Am linken Beine dieses Thieres fanden sich die typischen Erscheinungen der Bahnung des Patellarreflexes durch Reizung intraspinaler Fasern.

Der Effect dauerte an diesem Individuum, welches ziemlich schwächlich und anämisch war, verhältnissmässig kurz, 1 bis 2 Minuten.

Sehr bemerkenswerth ist das Auftreten des paradoxen Reflexes am rechten Beine. Da dieses Phänomen bei den Versuchen öfters zur Beobachtung kam, bedarf es einer eingehenderen Besprechung.

Das Auftreten eines Beugestosses statt einer Streckbewegung beim Patellarreflexe ist von Berger,[1] Schuster,[2] Marinian[3] und Benedikt[4] an Kranken beobachtet worden.

---

[1] Berger, Centralblatt für Nervenheilkunde, Psychiatrie und gerichtliche Psychopathologie, herausgegeben von Erlenmeyer. 1879, S. 73.

[2] A. Schuster, Diagnostik der Rückenmarkskrankheiten. Berlin 1884, S. 32.

[3] W. Marinian, Rivista clinica, X., Bologna 1884, p. 480.

[4] M. Benedikt, Neurologisches Centralblatt, 1889, Nr. 17.

Lombard[1] fand diese Form des Patellarreflexes gelegentlich bei seinen Versuchen an gesunden Menschen. Die recht zweckmässige Bezeichnung „paradoxes Kniephänomen" rührt von Benedikt her. An Thieren ist die Erscheinung bisher nicht untersucht worden.

Wenn wir die Curven paradoxer Reflexe (Taf. III, Serie II und Serie IV, $7^h 38^m—7^h 52^m$), mit denen von normalen Reflexen vergleichen, so verhalten sie sich zu einander beinahe wie Spiegelbilder. Bei den nomalen Reflexen kommt es vor, dass auf die zuerst ausgeführte Streckbewegung eine Beugebewegung folgt. Diese mag zum Theile bloss elastische Schwingung sein, zum Theil ist sie aber durch wirkliche Muskelcontraction bedingt. Beispiele sind die Curven auf Taf. III, Serie IV, $6^h 56^m$ ff. und Taf. IV, Serie V, $6^h 20^m$ ff. Diesen entsprechen unter den paradoxen Reflexen die, welche in dem eben mitgetheilten Versuch zur Beobachtung gelangten. Ausserdem kommen paradoxe Reflexe vor, in deren Curve die Beugebewegung fast ausschliesslich zum Ausdrucke gelangt, wie die in dem weiter unten zu besprechenden Versuche (Serie IV) mitgetheilten. Diese entsprechen wieder den Curven in Serie I.

Zur Erklärung des Phänomens muss ich mich auf die Resultate meiner Untersuchungen über das Wesen der Sehnenreflexe beziehen, von denen ich eine kurze Mittheilung auf dem IX. Congresse für innere Medicin gemacht habe.[2] Ich habe nachgewiesen, dass die Erscheinung, die man gewöhnlich Sehnenreflex nennt, in der Regel aus zwei Phänomenen zusammengesetzt ist: Erstens einer Zuckung des Muskels, dessen Sehne beklopft wird, ausgelöst durch Übertragung des Stosses auf die sensorischen Nerven des Muskels, zweitens einer Zuckung sämmtlicher an dem betreffenden Abschnitte der Extremität sich inserirenden Muskeln, ausgelöst durch Erschütterung der periostalen Nerven des Knochens. Für gewöhnlich überwiegt der Effect der Contraction desjenigen Muskels, dessen Sehne direct beklopft wird. Beim Patellarreflex speciell erfolgt eine Contraction sämmtlicher Muskeln des Oberschenkels, es überwiegt aber

---

[1] W. P. Lombard, Journal of Physiology. X., p. 122.
[2] L. c.

die des Quadriceps und der normale Patellarsehnenreflex ist darum ein Streckstoss im Knie. Es kann aber aus verschiedenen Ursachen dahin kommen, dass der Knochenreflex, dessen Wirkung die Fixirung des Gelenkes ist, über den Muskelreflex die Oberhand gewinnt. Ist nun gar der Muskel, dessen Sehne den ersten Angriffspunkt des Stosses bildet, in seiner Contractionsfähigkeit irgendwie behindert, so überwiegen im Zusammenwirken seine Antagonisten und es kommt der paradoxe Reflex zum Vorschein.

Ein solcher Fall lag in unserem Versuche vor. Es wurde bei der Einführung der Knochenklammer (Vgl. S. 268) der Quadriceps ein wenig beschädigt. Wurde nun der Schlag auf die Patellarsehne so sanft geführt, dass der Knochen nicht mit erschüttert wurde, so erhielt man den isolirten Muskelreflex des Quadriceps: Streckung des Knies. Wurde dagegen der Schlag so stark wie gewöhnlich geführt und wie am andern Beine, so wurden Muskel- und Knochenreflex ausgelöst, im Zusammenwirken der Oberschenkelmuskeln siegten die Beuger über den lädirten Quadriceps. Starke Schläge mussten also Beugung des Oberschenkels: „paradoxen Reflex" verursachen. Dass diese Auffassung richtig ist, beweist das Verhalten des anderen Beines, welches durch das für den M. quadriceps ungefährliche Verfahren der Einbohrung einer Schraube in den Oberschenkelknochen befestigt wurde und an welchem die Reflexe normal waren.

Ich habe mich endlich davon überzeugt, dass ich das paradoxe Kniephänomen willkürlich herstellen konnte, wenn ich den Quadriceps dadurch schädigte, dass ich einige der Faserung parallele Schnitte in den Muskel machte — wodurch jedenfalls eine Anzahl motorischer Nervenfasern zerstört wurde.

Ich reihe an diese Beobachtung die folgende, welche die Bahnung durch Reizung eines sensorischen Nerven illustrirt. Sie ist dadurch complicirt, dass im Verlaufe des Versuches wieder ein paradoxes Kniephänomen auftrat, welches aber diesmal durch eine andere Ursache, als in dem eben besprochenen Versuche bedingt war.

29. April 1891. Mittelgrosser, schwarzer Hund, Weibchen.

$10^h\ 30^m$ Vormittags. In Morphin-Äther-Narkose das untere Brustmark

durchschnitten. Sacralmark freigelegt. Beide Tibien durchbohrt. In den rechten Femur die Schraube eingedreht.

6h Nachmittags. 0·2 Morph. mur. subcutan und eine 20procentige Lösung von Chloralhydrat in die linke Jugularis eingespritzt. Elektroden im Rückenmark befestigt, etc. Kautschukhämmerchen am „Reflexhammer".

6h 53m. Schreibung (Tafel III, Serie IV). Sehr kleine Reflexe; deutliche Ermüdbarkeit.

6h 56m. Reizung des Rückenmarkes mit starkem faradischen Strome durch 1/4m.

6h 56 1/4m bis 7h 3m. Schreibungen. Die Reflexe sind nach der Reizung gesteigert, nehmen dann ab.

Der linke Ischiadicus wird nun freigelegt. Injection von etwas Chloralhydrat.

7h 34m. Schreibung. Sehr kleine Reflexe.

An den Ischiadicus werden Elektroden angelegt.

7h 37m bis 7h 38m. Reizung des Ischiadicus. Während derselben Reflextetanus im rechten Beine. Danach eine gewisse Steifigkeit zurückbleibend.

7h 38m bis 7h 39m. Schreibungen.

Sehr starke Reflexe, welche allmälig erlöschen. Dieselben sind „paradox".

Es sind nämlich Reflexzuckungen in den Adductoren beim Tetanus aufgetreten und es hat sich dadurch die Lage des Unterschenkels gegen den Oberschenkel und gegen den „Reflexhammer" derart geändert, dass der Hammer jetzt anstatt der Patellarsehne die Tuberositas tibiae trifft und Knochenreflex der Beuger macht. Es wird jedoch absichtlich vorläufig nichts geändert.

7h 43m. Schreibung. Wieder ganz kleine Reflexe, so gut wie Null.

7h 44m. Reizung des Ischiadicus durch 1/2m.

7h 44 1/2m bis 7h 49m. Schreibungen. Wieder sehr starke paradoxe Reflexe, die continuirlich abnehmen.

7h 49 1/2m. Reizung des Ischiadicus durch 1/2m.

7h 50m bis 7h 52m Schreibungen. Verhalten der Reflexe wie um 7h 44m.

7h 53m. Hammer und Klammer werden anders gestellt.

Schreibung. Normale Reflexe, deutliche Ermüdbarkeit.

7h 57m. Schreibung. Reflexe wie vorhin.

7h 58m bis 7h 59m. Reizung des Ischiadicus. Starker Reflextetanus des Beines.

7h 59m bis 8h 7m. Schreibungen.

Im Beginne der Schreibung noch klonische Zuckungen und Tremor im Beine, welche die Reflexcurven compliciren. Mit dem Nachlassen der motorischen Reizerscheinungen sind die gesteigerten Reflexe deutlich dieselben nehmen allmälig ab.

8h 8m bis 8h 9m. Reizung des Rückenmarks.

8^h 9^m bis 8^h 11^m. Schreibungen. Wieder gesteigerte Reflexe welche bald sehr klein werden.

Thier getödtet.

In diesem Versuche ist zu Anfang und zu Ende Bahnung durch Rückenmarksreizung, im Verlaufe derselben Bahnung durch periphere Reizung erzeugt worden.

Er zeigt erstens, dass der Effect der beiden Arten von Reizung ganz der gleiche ist. Zweitens ist aus diesem Versuche zu ersehen, dass das paradoxe Kniephänomen denselben Gesetzen der Bahnung unterworfen ist, wie das normale.[1]

Als viertes Versuchsbeispiel endlich theile ich noch eine ziemlich complicirte Beobachtung mit, in der sich Ermüdung und Bahnung combinirt haben. (Taf. IV, Serie V.)

22. April 1891. Mittelgrosser brauner Hund. Sehr kräftiges Thier. Morph. mur. 0·3 subcutan.

$^1/_2 11^h$. Das Thier ist auf Morphin nicht tief eingeschlafen. Ätherinhalation.

Unteres Brustmark durchschnitten. Sacralmark freigelegt. Starke Blutung dabei aus den stark bluthältigen Knochen und Muskeln.

5^h Nachmittags. Morph. mur. 0·2 subcutan. Befestigung der Rückenmarkselektroden, der Klammer am rechten Oberschenkelknochen, des Schreibapparates und des Reflexhammers. Das Thier ist nicht ganz ruhig, es erfolgen in den unteren Extremitäten öfters Zuckungen, Zittern u. s. w.

6^h 20^m. Schreibung. Sehr starke Reflexe. Das Bein zittert etwas, was in dem Abscissen zwischen den Reflexen zum Ausdrucke kommt.

6^h 26^m. Schreibung. Reflexe ebenso.

6^h 27^m bis 6^h 32^m. Reizung des Rückenmarkes mit ganz schwachem Strom, so dass keine Bewegungen der Beine dadurch verursacht werden.

6^h 32^m. Schreibung. Reflexe wie vorher.

6^h 33^m. Schreibung. Reflexe etwas grösser. Dazwischen spontane Zuckungen, z. B. bei *s*.

6^h 34^m. Injection von 0·1 Morph. mur.

6^h 35^m. Wieder Reizung mit schwachem Strome durch 7^m.

6^h 42^m. Schreibung. Die Reflexe ganz wenig kleiner.

6^h 45^m. Schreibung. Ebenso.

Es hat sich während der Schreibung der Tonus des Quadriceps gehoben, wie aus der Senkung der Abscisse bei *a* hervorgeht.

---

[1] Damit dürften wohl die Zweifel widerlegt sein, welche Bowditch und Warren gegen die Existenz des paradoxen Kniephänomens (l. c. S. 64 des S. A.) erhoben haben.

6h 46m. Nochmals Reizung mit schwachem Strom durch 4m.

6h 50m. Schreibung. Die Reflexe ungleich, doch im Ganzen wie vorher.

6h 52m. Schreibung. Ebenso.

6h 54m. Schreibung. Ebenso.

6h 55m. Reizung des Rückenmarks mit enorm starkem Strome (Rollen des Inductionsapparates zum grössten Theile über einandergeschoben, durch 1m.

Danach starke klonische und tonische Krämpfe. Nachdem dieselben aufgehört, bleibt eine geringe Steifigkeit des Beines zurück.

7h 2m bis 7h 7m. Schreibungen. Die Reflexe untereinander nicht gleich, aber sämmtlich viel kleiner als vorher. Die Beine steif.

7h 9m. Schreibung. Wieder starke Reflexe wie vorher. Das Bein zittert fortwährend und ist steif, so dass der Beugung im Kniegelenke merklicher Widerstand entgegengesetzt wird (ebenso wie vorhin).

7h 10m bis 7h 15m. Schreibungen. Reflexe ebenso. Spasmus mit Zittern im Beine dauert fort.

7h 18m. Reizung des Rückenmarkes mit ziemlich starkem Strom (doch viel schwächer als früher) durch 1m.

7h 20m. Schreibung. Reflexe ungleich, im Ganzen etwas kleiner.

7h 21m. Kurzdauernder spontaner klonisch-tonischer Krampf im Beine.

7h 22m. Schreibung. Das Bein zittert während derselben. Die Reflexe nehmen rasch ab.

Es zeigt sich durch Prüfung der Reflexe aus freier Hand, dass die Abnahme nur eine scheinbare und dadurch bedingt ist, dass durch die Krämpfe die Befestigung der Klammer am Stativ sich gelockert hat und so die Stellung des Beines zum Reflexhammer eine andere geworden ist.

Hammer und Klammer werden frisch gestellt. Injection von 0·05 Morph. mur.

7h 25m. Schreibung. Starke Reflexe.

7h 26m. Schreibung. Ebenso.

7h 27m. Reizung des Rückenmarkes mit sehr starkem Strom (stärker als 7h 18m) durch 1m.

Starker Tetanus der Beine, der nach der Reizung fortdauert. Nachdem derselbe nachgelassen:

7h 31m. Schreibung. Ganz kleine Reflexe.

7h 33m. Schreibung. Reflexe wie vorher.

7h 36m. Schreibung. Die Reflexe werden grösser und klonisch (aus mehreren Zuckungen bestehend).

7h 37m und 7h 50m. Schreibungen. Grössere Reflexe.

Öfters spontane Zuckungen und Tremor.

7h 55m bis 7h 57m. Schreibungen. Reflexe werden allmälig kleiner.

8h. Schreibung. Ziemlich kleine Reflexe.

8h 1m. Reizung des Rückenmarkes durch 1m.

8h 2m. Schreibung. Reflexe etwas grösser.

8h 4m. Schreibung. Reflexe noch grösser.

8h 7m. Schreibung Reflexe wieder klein geworden.

8h 15m. Es hat sich der Unterschenkel spontan etwas gehoben, so dass der Hammer ein wenig stärker aufschlägt.

Schreibung. Grössere Reflexe.

8h 16m und 8h 18m. Schreibungen. Ebenso.

8h 20m. Reizung des Rückenmarkes durch 1m. Strom so stark, wie um 6h 5m.

8h 21m. Schreibung. Kleiner Reflex.

8h 23m. Schreibung. Ebenso.

8h 24m. Schreibung. Reflexe grösser.

8h 25m bis 8h 28m. Reflexe wachsen immer mehr.

8h 34m. Reflexe haben wieder abgenommen.

Thier getödtet.

Wenn wir den Verlauf dieses Versuches überblicken, so haben die Reflexe im Grossen und Ganzen von anfänglich sehr bedeutender Intensität constant abgenommen.

Auf diesen Gang waren länger dauernde schwache Reizungen des Rückenmarkes ohne Einfluss. Sehr starke Reizung drückte um 6 Uhr 5 Minuten und 7 Uhr 27 Minuten die Reflexe temporär sehr bedeutend herab; der ermüdende Einfluss einer mässig starken Reizung um 7 Uhr 21 Minuten ist minder deutlich. Nachdem die Reflexe im Allgemeinen schwächer geworden waren, hatte die Reizung des Rückenmarkes um 8 Uhr 1 Minute deutlich bahnenden Einfluss. Sehr starke Rückenmarksreizung um 8 Uhr 20 Minuten verursachte erst eine weitere Abnahme der Reflexe (wohl als Ermüdung aufzufassen), dann aber brach der Effect der Bahnung hervor, indem sehr starke Reflexe auftraten, die später wieder abnahmen.

Aus diesen Beobachtungen geht zur Evidenz die Existenz spinaler Bahnung und Hemmung der Sehnenreflexe hervor. Es ist zugleich deutlich, dass der Effect beider Vorgänge von dem jeweiligen Zustande des Rückenmarkes abhängig ist, das heisst, abhängig ist von Vorgängen, welche sich im Rückenmarke abspielen und deren Natur uns gänzlich unbekannt ist. Die Aus-

drücke „Activität", „Erregbarkeit", „Empfänglichkeit" u. a. sind Worte für diese Thatsache, mit denen wir gegenwärtig unsere Unkenntniss verdecken.

Ich habe anfänglich erwartet, diesen Zustand des Rückenmarks durch äussere Mittel dauernd beeinflussen zu können. Ich habe mich jedoch bald überzeugt, dass dies nur in sehr beschränktem Masse möglich ist. Beim Kaninchen war es überhaupt nicht recht durchführbar, beim Hunde hat nur die Narkose Einfluss, und hier stehen wir wieder vor der sehr verschiedenen „Empfänglichkeit". Sicheren Einfluss kann ich eigentlich nur dem Chloralhydrat zuschreiben; damit gelingt es, die Sehnenreflexe herabzudrücken. Bei der Morphinnarkose ist das Verhalten derselben bei gleich tiefer Narkose bei verschiedenen Individuen verschieden, im Allgemeinen wirken grosse Dosen nicht sehr herabsetzend, wie dies auch von Eulenburg[1] und Heinrichs[2] angegeben wird. Länger dauernde Herabsetzung durch Ermüdung des Rückenmarks ist mir nicht gelungen. An dem schon oben (S. 273) erwähnten Thiere, welches keine Reflexe hatte, gelang es nicht durch Verabreichung von Strychnin — welches nach den übereinstimmenden Angaben von Westphal,[3] Berger,[4] Eulenburg[5] u. A. die Sehnenreflexe steigert — den Patellarreflex zum Vorschein zu bringen.

Wiewohl bei diesem Thiere typischer Strychnintetanus mit Streckkrämpfen und enorm gesteigerter Reflexerregbarkeit der Haut eintrat, blieben die Sehnenreflexe erloschen, gelang es weder während der Anfälle, noch in der Zeit der Ruhe, noch während der gelegentlich eintretenden Perioden mässiger Steifigkeit der Extremitäten, solche auszulösen.

---

[1] Eulenburg, Deut. med. Wochenschrift, 1881, S. 199.

[2] J. Heinrichs, Über das Verhalten der Reflexe, insbesondere der Patellarreflexe in der artificiellen (toxischen) Narkose. Inaug. Diss. Greifswald, 1880.

[3] C. Westphal, Arch. für Psychiatrie und Nervenkrankheiten, Bd. 12, S. 805.

[4] Berger, l. c.

[5] Eulenburg, Zeitschrift für klinische Medicin, Bd. 4, S. 186.

Wenn ich nun die Ergebnisse meiner experimentellen Untersuchungen kurz zusammenfasse, so kann ich Folgendes aussagen:

1. An dem vom Hirne abgetrennten Rückenmarke gewisser Säugethiere sind die Erscheinungen der Bahnung, Ermüdung und Hemmung der Sehnenreflexe zu beobachten.

2. Das Auftreten dieser Phänomene ist von dem jeweiligen Zustande des Rückenmarkes abhängig.

3. Das paradoxe Kniephänomen beruht auf dem Überwiegen des Knochenreflexes über den Muskelreflex des Quadriceps.

4. Es ist genau so wie der normale Reflex der Bahnung unterworfen.

Diese Resultate gelten natürlich zunächst nur für den Hund, resp. das Kaninchen. Es ist aber nach den eingangs angeführten Beobachtungen sehr wahrscheinlich, dass sie auch auf den Menschen auszudehnen sind.

So handelte es sich in den Beobachtungen über Hemmung am Menschen um Krankheitsfälle, in denen die Leitung von den unteren Abschnitten des Rückenmarkes aufgehoben oder doch mindestens in hohem Grade beeinträchtigt war. Erb gibt beispielsweise an, dass in dem einen Falle, in dem eine Compressionsmyelitis vorlag, „der Patellarreflex durch starkes Kneifen der Bauchhaut (welches selbst nicht empfunden wurde) sofort gehemmt“ wurde.

Ebenso erfolgt die Bahnung des Patellarreflexes, die man nach dem Vorgange von Schreiber durch Reiben der Haut erzielt, nach Allem, was wir über das Verhalten solcher Reize wissen, höchst wahrscheinlich nicht auf dem Umwege über das Hirn, sondern auf dem Wege des Rückenmarks.

Andere Einflüsse auf die Sehnenreflexe sind aber wiederum ganz gewiss cerebraler Natur. Es geht aus Krankenbeobachtungen, wie aus den Experimentaluntersuchungen von Adamkiewicz,[1] Prus,[2] Schwarz[3] und Anderen die Existenz einer cerebralen Bahnung und Hemmung für diese Phänomene hervor.

---

[1] A. Adamkiewicz, Diese Sitzungsberichte, Bd. 88, S. 253.

[2] Prus, Przeglad lekarski, 1885, Nr. 5.

[3] A. Schwarz, Arch. für Psychiatrie und Nervenkrankheiten, Bd. 13, S. 621.

Halten wir diese Resultate zusammen, so ergibt sich, dass die Sehnenreflexe von einem ziemlich complicirten Mechanismus abhängig sind, und dass ihr Verhalten in irgend einem gegebenen Momente das Resultat des Zusammenwirkens einer ganzen Reihe von Bedingungen ist, welche sich in verschiedener Weise combiniren können.

Welche Consequenzen sich daraus für die Klinik ergeben, und ob insbesondere die gegenwärtig in der Nervenpathologie übliche Auffassung der Verhältnisse auch fernerhin haltbar ist, das soll an einem anderen Orte erörtert werden.

Die mitgetheilten Untersuchungen sind in den Räumen und mit den Hilfsmitteln des Wiener physiologischen Institutes, welche mir die Vorstände, Herr Hofrath Ernst v. Brücke und Herr Professor Sigmund Exner mit grösster Liberalität zur Verfügung gestellt haben, ausgeführt worden. Herr Professor Exner unterstützte mich bei der Arbeit vielfach durch Rath und That. Den Herren Assistenten des Institutes, Dr. Sigmund Fuchs und Dr. Alois Kreidl, bin ich für die grosse Liebenswürdigkeit, mit der sie mir bei den oft mehrere Stunden ununterbrochen dauernden Experimenten assistirt haben, zu wärmstem Danke verpflichtet.

Über die Beziehung der Sehnenreflexe zum Muskeltonus

von

Dr. **Maximilian Sternberg,**

Secundararzt I. Classe des k. k. allgemeinen Krankenhauses in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1891.)

Seit der Entdeckung der Sehnenreflexe ist von einer grossen Anzahl Autoren die Ansicht vertreten worden, dass diese Phänomene in innigem Zusammenhange mit dem Tonus der Musculatur stehen. Es ist wohl unnöthig, die gesammte, höchst umfangreiche Literatur dieses Gegenstandes hier anzuführen, es seien nur einige der wichtigsten Arbeiten genannt. Nach der Anschauung der Einen soll zum Zustandekommen der Sehnenphänomene ein gewisser, reflectorisch verursachter Tonus der betreffenden Muskeln nothwendig sein; es ist diese Theorie vor Allen von Westphal,[1] de Watteville,[2] Gowers[3] und Waller[4] vertreten worden. Nach Andern sind wieder gerade die Sehnenreflexe die hauptsächlichste Quelle dessen, was man gewöhnlich Tonus nennt. Durch Experimente haben unter Anderen

---

[1] C. Westphal, Archiv f. Psychiatrie und Nervenkrankheiten, Bd. 5, S. 803 und Bd. 10, S. 294.

[2] A. de Watteville, Brit. med. Journ., May 20, 1882 u. June 1[illegible] 1886; Centralblatt für Nervenheilkunde, Psychiatrie und gerichtliche Psychopathologie, hrsgeg. v. Erlenmeyer, 1886, S. 353.

[3] W. R. Gowers, Med. Chir. Transactions, Vol. 62, 1879 und Diagnostik der Rückenmarkskrankheiten, übersetzt v. K. Bettelheim und M. Scheimpflug, Wien, 1886, S. 28.

[4] A. D. Waller, Brain, X, p. 179; Lancet, July, 1881; Journal of Physiology, XI, p. 384.

Tschirjew[1] und Mommsen[2] diese Meinung zu bestätigen gesucht.

Den Ausgangspunkt für die Theorie vom Zusammenhange zwischen Muskeltonus und Sehnenreflexen bildeten eigentlich Beobachtungen am Krankenbette. Bei einer Reihe von Erkrankungen des Centralnervensystems finden sich Muskelspannungen und Contracturen, und bei diesen Erkrankungen sind die Sehnenreflexe gewöhnlich gesteigert.

Ich will hier die Frage des Verhaltens der Sehnenreflexe in Krankheitsfällen nicht berühren[3] und nur meine experimentellen Untersuchungen über den Gegenstand mittheilen.

Gelegentlich meiner in der vorhergehenden Abhandlung[4] mitgetheilten Versuche über Bahnung und Ermüdung habe ich häufig durch Faradisation des Rückenmarks oder eines Hüftnerven Tetanus der unteren Extremitäten hervorgerufen. Der starke Krampf schwand entweder sofort nach dem Aufhören des Reizes oder doch ganz kurze Zeit nachher. Längere Zeit aber, oft über fünf Minuten, blieb noch eine gewisse, bald mehr, bald minder ausgesprochene Steifigkeit im Beine zurück, so dass dasselbe weniger leicht im Kniegelenke gebeugt werden konnte. Wenn man überhaupt die Existenz eines Tonus anerkennt, so wird man nicht umhin können, zu sagen, dass in diesen Fällen der Tonus der Extensoren temporär gesteigert war. Es documentirte sich dies für das Auge sofort darin, dass der an einer Feder suspendirte Unterschenkel gehoben, also in der Curve am Kymographion die Abscissenaxe gegen früher gesenkt war. Solche Tonusänderungen kamen unter Umständen auch scheinbar unabhängig von äusseren Einflüssen zu Stande. Z. B. zeigt die Curve $6^h\ 45^m$ auf

[1] S. Tschirjew, Archiv f. Anatomie und Physiologie, Physiolog. Abtheilung, 1879, S. 78; Archiv f. Psychiatrie und Nervenkrankheiten. Bd. 8, S. 689.

[2] J. Mommsen, Archiv f. Psychiatrie und Nervenkrankheiten, Bd. 15 S. 847; Virchow's Archiv, Bd. 101, S. 22.

[3] Ich habe an einem anderen Orte darauf aufmerksam gemacht, dass es eine ganze grosse Gruppe von Contracturen gibt, bei denen die Sehnenreflexe nie gesteigert, vielmehr in der Regel herabgesetzt sind oder fehlen. M. Sternberg, Verhandlungen des IX. Congresses f. innere Medicin. Wiesbaden, 1890, S. 428.

[4] M. Sternberg, Diese Sitzungsberichte, Bd. 100.

Taf. V der vorigen Abhandlung bei *a* eine solche spontane Steigerung des Tonus.

Wie verhielten sich nun die Reflexe bei gesteigertem Tonus? Je nachdem der Reiz Ermüdung oder Bahnung hervorrief, waren die Reflexe erhöht oder vermindert, ganz unabhängig davon, ob der Tonus gesteigert war oder nicht. Insbesondere waren bei gesteigertem Tonus, oft im Verlaufe eines und desselben Versuches, einmal die Reflexe stark, ein anderesmal wieder gering. Ich kann mich zur Illustration des Gesagten einfach auf die Versuchsprotocolle und die zugehörigen photolithographisch reproducirten Curven berufen, die in der vorigen Abhandlung mitgetheilt sind.

So ist beispielsweise im Versuche vom 22. April (S. 282 um 6h 55m eine „geringe Steifigkeit" des Beines notirt, die nach der Reizung des Rückenmarkes zurückgeblieben ist. Die Reflexe um 7h 2m — 7h 7m sind kleiner als vor der Reizung, während die Beine steif sind, was früher nicht der Fall war. Einige Minuten später, um 7h 9m erscheinen wieder starke Reflexe in der Curve, das Bein ist noch fortwährend steif.

Im Versuche vom 29. April (S. 281) zeigt die Curveum 7h 34m sehr kleine Reflexe. Nach der Reizung des Ischiadiens bleibt um 7h 38m vom Reflextetanus eine „geringe Steifigkeit" im Beine zurück. Die in diesem Zustande ausgelösten Reflexe sind, wie auf Taf. III ersichtlich, sehr stark.

Ganz ähnlich war das Verhalten im Versuche vom 14. April (S. 276) um 7h 36m — 8h 18m.

Andererseits war öfters Reflexsteigerung zu beobachten, ohne dass der Tonus eine Änderung gezeigt hätte.

Es besteht also kein nothwendiger Zusammenhang zwischen Steigerung der Sehnenreflexe und gesteigertem Tonus.

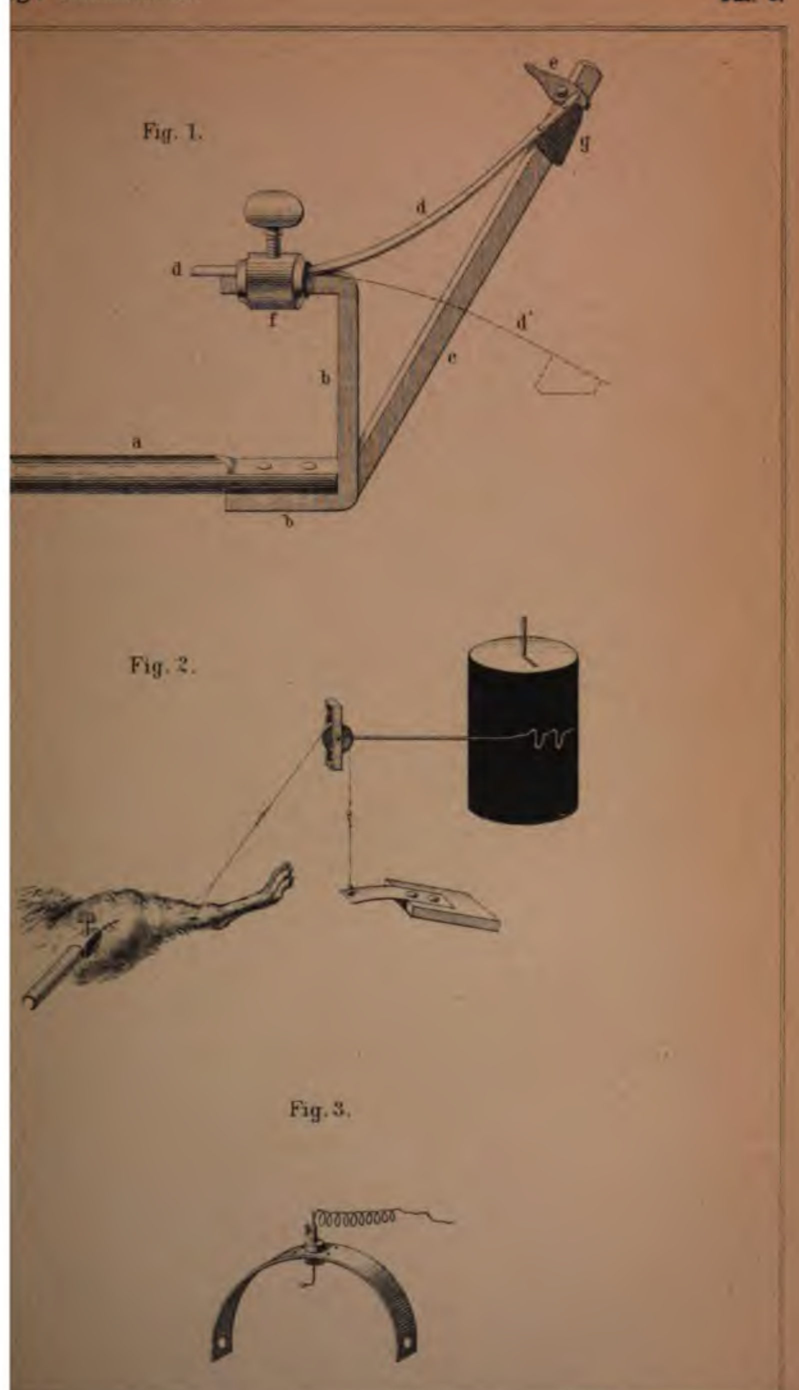
Es stimmt dieses Ergebniss meiner Thierversuche mit dem Resultate vollkommen überein, zu dem Lombard[1] aus genauen Versuchen am gesunden Menschen gelangt ist. Lombard hatte Unter- und Oberschenkel der Versuchsperson suspendirt. Bei den Versuchen geschah es öfters, dass der Unterschenkel nach einigen Reflexausschlägen nicht ganz wieder in die frühere Lage zurückkehrte, so dass das Knie nunmehr in einer gestreckteren Stellung

---

[1] W. Lombard, Journal of Physiology, X, p. 122.

verharrte. Es handelte sich also um Veränderungen in dem Verhalten der Musculatur, welches man wohl nicht gut anders als mit dem hergebrachten Namen des Tonus bezeichnen kann. Grösse und Form der jeweiligen Patellarreflexe aber waren von diesem Verhalten gänzlich unabhängig, und Lombard schliesst (S. 133): „that the knee-jerk may be large, when the tension of the muscles is high, medium or low, and that the knee-jerk may be small, when the tension of the muscle is high, medium or low.“



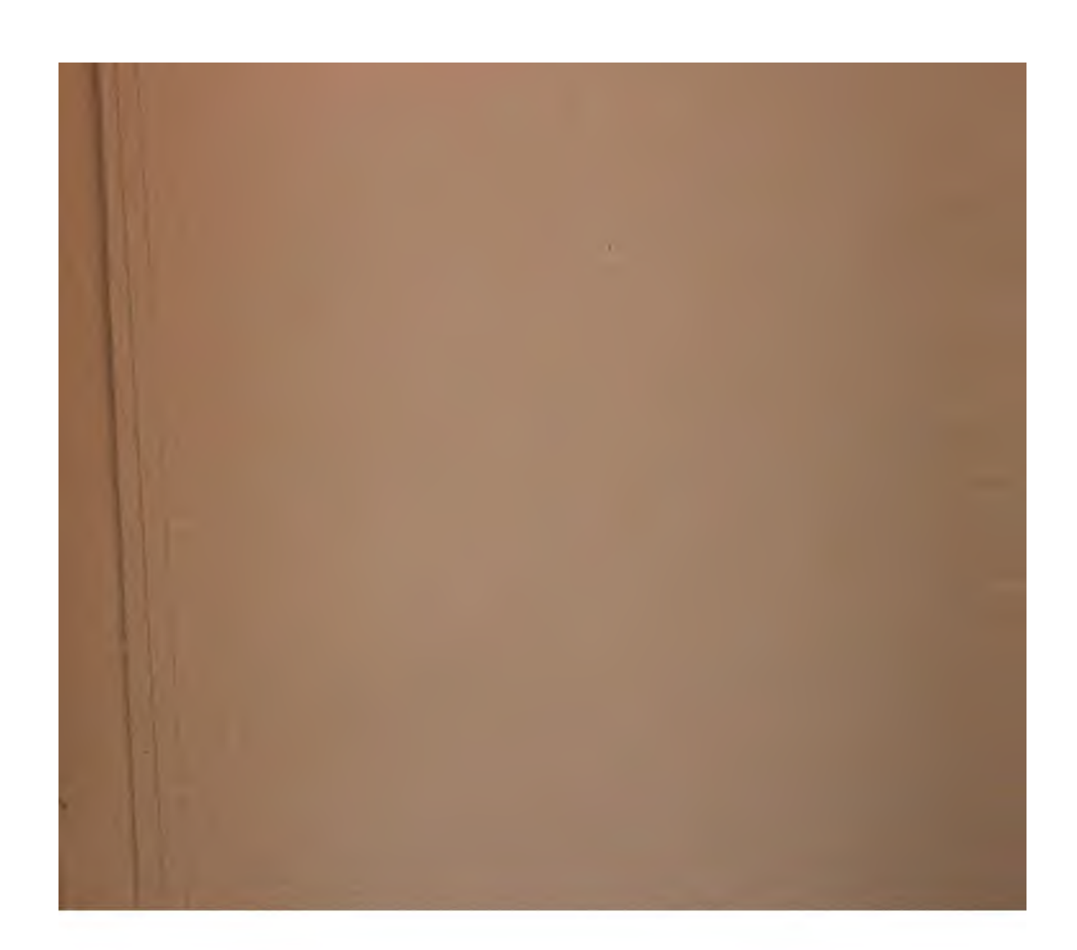


Lith. Anstalt v. J. Barth, Fünfhaus, Wien.





6h 47
7h 47
8h
8h 14



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. VII. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.



XVI. SITZUNG VOM 2. JULI 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—II (Jänner-Februar 1891), Abth. II. a. und das Heft I—IV (Jänner-April 1891), Abth. II. b. des 100. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das V. Heft (Mai 1891) des 12. Bandes der Monatshefte für Chemie und die gedruckte Ausgabe der diesjährigen Feierlichen Sitzung vor.

Die Nachricht von dem Ableben des wirklichen Mitgliedes der kaiserl. Akademie, Herrn Hofrath Dr. Ernst Ritter v. Birk, emerit. Vorstandes der k. k. Hofbibliothek in Wien, wurde in der ausserordentlichen Classensitzung vom 27. Mai d. J. zur Kenntniss genommen und das Beileid über diesen Verlust von den anwesenden Mitgliedern ausgedrückt.

Dem Beileide über das Ableben des Ehrenmitgliedes dieser Classe im Auslande, Herrn geheimen Rath und Professor Dr. Wilhelm Eduard Weber in Göttingen, wurde in der Gesammtsitzung der kaiserl. Akademie vom 25. Juni d. J. Ausdruck gegeben.

Das w. M. Herr Hofrath L. K. Schmarda übersendet eine Abhandlung des Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, unter dem Titel: „Genera und Species der Fam. *Phytoptida*“.

Herr H. Hoefer, Professor an der k. k. Bergakademie in Leoben, übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Erdölstudien. I. Mendelejeff's Hypothese und der thierische Ursprung des Erdöles“.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über das Verhalten gesättigter Dämpfe", von Herrn P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
2. „Zur Theorie der biquadratischen Reste", von Dr. Max Mandl, derzeit in Berlin.
3. „Ansichten und Wahrnehmungen in Sachen der Descendenzlehre, insbesondere gegen die Selectionstheorie Darwin's", von Herrn J. Lichtnecker in Wien.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet unter Beischluss einiger hierauf bezüglichen photographischen Abbildungen eine fünfte Mittheilung seiner Beobachtungen über die Reactionen der Carcinome und deren Heilwerth.

Herr Dr. Theodor Gross in Berlin übersendet, bezugnehmend auf seine früheren Mittheilungen einen weiteren Bericht über den Schwefel.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium, welche von dem seither verstorbenen Adjuncten Dr. J. Kachler ausgeführt wurde, betitelt: „Über trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren".

Das w. M. Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Dr. Jan de Vries in Kampen: „Über räumliche Configurationen, welche sich aus den regelmässigen Polyedern herleiten lassen".

Herr Dr. Gustav Kohn, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Zur Theorie der associirten Formen".

—

Über einen neuen Kapselbacillus *(Bac. capsulatus mucosus)*

von

Dr. **Moriz Fasching.**

Aus dem Institute für allgemeine und experimentelle Pathologie
an der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1891.)

Während der in den Wintermonaten 1889—1890 in Graz herrschenden Influenzaepidemie kamen auf der medicinischen Universitätsklinik zwei Fälle von Nasenrachenaffection zur Beobachtung und Behandlung, bei welchen mir Gelegenheit geboten war, mit den aus dem Cavum naso-pharyngeale entfernten Borkenmassen eine bakteriologische Untersuchung vorzunehmen. Dieselbe ergab für die klinische Beurtheilung der betreffenden Fälle und für die Ätiologie gewisser Erkrankungen der Schleimhaut der Nasen- und Rachenhöhle interessante bakteriologische Resultate.

Über diese ausschliesslich vom bakteriologischen Standpunkte angestellten Untersuchungen und deren Ergebnisse erlaube ich mir in den nachfolgenden Zeilen zu berichten.

Für jene Leser, welche auch an der klinischen Frage dieser Nasenrachenaffection einen Antheil nehmen, verweise ich auf eine Mittheilung von Laker, welcher die Krankengeschichten der beiden von ihm beobachteten und behandelten Fälle ausführlich veröffentlicht hat.[1]

Die Secretmassen, welche theils trockene Borken-, theils zähe Schleimmassen darstellten, wurden in steriler Bouillon mit

---

[1] Dr. C. Laker: „Acute Retronasalaffection mit typhoiden Erscheinungen. Localtherapie. Rasche Heilung." Wiener med. Presse, 1890, Nr. 17 und 18.

einem sterilen Glasstab verrieben und alsogleich vom so vorbereiteten Materiale in gewöhnlicher Weise Gelatineplatten gegossen. Auf 10% Nährgelatine waren nach 24 Stunden bereits zwei von einander wohl unterscheidbare Arten von Colonien gewachsen.

Die eine Art, aus Coccen bestehend, zeigte in ihrem biologischen Verhalten bei weiterer Untersuchung die grösste Ähnlichkeit mit dem *Staphylococcus pyogenes aureus*.

Die zweite Art, welche in weitaus überwiegender Anzahl auf den Platten vorkam, zeigte die Form und das Aussehen von stecknadelkopfgrossen Schleimtröpfchen. Es waren kuppenartig über die Oberfläche der Gelatine emporragende, milchig durchscheinende und, bei 100facher Vergrösserung untersucht, kreisrunde Colonien mit glatten scharfen Rändern und körnigem Gefüge. Die Gelatine wurde von ihnen nicht verflüssigt. Die Colonien waren von kurzen, dicken, plumpen Stäbchen zusammengesetzt. Bemerkenswerth ist, dass beim Öffnen der Culturschalen ein eigenthümlicher, jedoch nicht unangenehmer, schwach aromatischer Geruch wahrgenommen wurde. Im weiteren Laufe der Untersuchung ergab sich, dass dieser Geruch den Reinculturen der dicken plumpen Stäbchen eigenthümlich ist.

In der Gelatinestichcultur geht im Anfang das Wachsthum ganz gleichmässig längs des Impfstiches vor sich. Am 2. bis 3. Tage bildet sich auf der Oberfläche eine stark gewölbte Kuppe, so dass das Bild einer typischen Nagelcultur zu Stande kommt. Häufig geht damit auch eine lebhafte Bildung von Gasblasen einher, welche ausgehend vom Impfstich sich oft über den ganzen Querschnitt des Röhrchens ausbreiten. Zu bemerken ist dabei, dass unserer Nährgelatine 1% Traubenzucker beigesetzt wird.

In der Gelatinestrichcultur entwickelt sich sehr rasch ein massiger, schleimiger, rahmähnlicher Überzug, der auf der geneigten Fläche der Gelatine nicht haften bleibt, sondern nach ungefähr einer Woche langsam dieselbe hinabgeflossen ist und sich am Grunde des Reagensglases in Form eines halbmond-förmigen Wulstes angesammelt hat. Dabei tritt keineswegs eine Verflüssigung der Gelatine auf, welche ja auf der Strichcultur leicht als eine rinnenartige Einsenkung zu erkennen wäre, son-

dern die schleimige Masse, welche sich am Grunde der Eprouvette ansammelt, ist die Bakteriencultur selbst.

Die von der Cultur abgeschabte schleimige Auflagerung löste sich in Wasser nicht, quoll aber beim Erhitzen darin auf, eine trüb opalisirende Flüssigkeit darstellend. Durch Alkohol und Essigsäure wurde der Schleimstoff gefällt, von concentrirten Mineralsäuren und Alkalien wurde er wieder gelöst, gab also Reactionen, wie sie auch das Mucin gibt.

Eine Verfärbung der Gelatine erfolgt niemals, nur tritt bei älteren Culturen in der Nachbarschaft der Colonien eine leichte diffuse nebelartige Trübung des früher klaren Nährbodens auf.

Auf 1% Agar-Agar und schief erstarrtem Rinderblutserum, bei einer Temperatur von 35° C. gezüchtet, gedeihen unsere Bacillen vorzüglich und bilden dicke rahmähnliche feuchte Auflagerungen, welche auch hier hinabfliessen und sich am Grunde des Röhrchens ansammeln.

In der Bouillon bei 35° C. gezüchtet rufen die Bacillen eine ziemlich intensive gleichmässige Trübung hervor; nach einigen Tagen haben sich in der Kuppe des Reagensröhrchens schleimige Flocken und Klumpen abgelagert.

Züchtet man die Bacillen auf Kartoffelscheibchen, so erhält man feuchtschleimige, weissliche, saftige Überzüge, welche sich manchmal nur wenig vom hellen Grunde der Kartoffelschnittfläche abheben, so dass man oft nur an dem feuchten spiegelnden Glanze erkennt, dass die Cultur angegangen ist. Gasblasenbildung wurde hier nicht beobachtet. Beim Öffnen der Schälchen bemerkt man wieder einen eigenthümlichen Geruch, der einigermassen an den Geruch erinnert, wie er bei der alkoholischen Gährung des Malzes entsteht.

In sehr stark sauer reagirender Kartoffelwassergelatine, welche nach den Angaben von Holz durch Zugabe des Saftes roher Kartoffel zu 10%iger Gelatine hergestellt worden war, gediehen unsere Bacillen auch, wuchsen aber nur sehr langsam und spärlich. Im Allgemeinen zeigt sich, dass sie auf alkalischen Nährböden viel besser und rascher gedeihen als auf neutral reagirenden oder schwach sauren.

In mit empfindlicher Lakmustinctur schwach gefärbter Fleischwasserpeptongelatine mit Zusatz von 1% Traubenzucker

änderten unsere Bacillen schon nach 48 Stunden gegenüber den Controlröhrchen die neutrale Färbung der Gelatine beträchtlich, indem deutliche Rothfärbung auftrat.

Um die Grösse der Säureproduction unserer neuen Bacillen festzustellen und so ein Mass für dieselbe zu gewinnen, wurden sie auf eine grössere Anzahl von mit neutraler Lakmusmolke beschickten Reagensröhrchen verimpft. Die Lakmusmolke wurde mit genauer Befolgung der Angaben Petruschky's[1] hergestellt und zeigte bei völliger Klarheit „einen schönen, neutral violetten — im Sinne der Optik purpurnen Farbenton", so wie es Petruschky fordert. Ein Tropfen $^1/_{10}$-Normalnatronlauge genügte, um einen blauvioletten, ein Tropfen $^1/_{10}$-Normaloxalsäure, um einen rothen Farbenton herzustellen.

Die verimpften Röhrchen wurden mit dicht schliessenden, mehrere Stunden in Sublimat gelegenen Kautschukkappen überzogen, nachdem vorher die Wattapröpfe abgebrannt worden waren. Darauf wurden sie in einer Temperatur von 34° C. aufbewahrt und neben sie in gleicher Weise behandelte Controlröhrchen gestellt.

Schon nach 24 Stunden, noch deutlicher aber nach 48 Stunden trat Rothfärbung auf. Nach 72 Stunden aber ging der rothe Farbenton wieder in den ursprünglichen neutral purpurnen zurück, und nach Verlauf von vier Tagen war an sämmtlichen verimpften Röhrchen eine entschiedene Bläuung wahrzunehmen. Dabei hatte sich eine leichte diffuse Trübung der früher klaren Molke eingestellt, ohne dass es aber am Boden der Eprouvette zur Absetzung eines Sedimentes gekommen wäre.

Es lag nun nahe, zu vermuthen, dass der Mangel an Sauerstoff, welcher durch den Verschluss der Reagensröhrchen mit den eng anliegenden Kautschukkappen entstehen musste, die Ursache der auffallenden Alkalibildung sei. Allein es zeigte sich, dass auch dann nach vier Tagen die Bläuung der Molke zu Stande kam, wenn der Verschluss mit Kautschukkappen weggelassen wurde. Ausserdem wurde durch Anlegung einer Liboriuscultur mit Lakmusgelatine nachgewiesen, dass auch unter Luftabschluss eine sehr rasche und beträchtliche Säureproduction auftritt.

[1] J. Petruschky: „Bakterio-chemische Untersuchungen." Centralbl f. Bakteriol. u. Parasitenk., VI. Bd., Nr. 24.

Dass nicht die höheren Temperaturen die Alkaliproduction auf neutraler Lakmusmolke bedingen, bewies der Umstand, dass auch bei Temperaturen von 18—20° C. die Reaction der Lakmusmolke alkalisch wurde.

Liess man die Eprouvetten durch 10 Tage im Brutkasten stehen, so waren bei 5 *cm*³ 0·36—0·4 *cm*³ $^1/_{10}$-Normaloxalsäure erforderlich, um wieder den neutralen Purpurton zu erhalten, was einer Alkalimenge von 0·72—0·8 in 10·0 *cm*³ oder von 7·2% bis 8% $^1/_{10}$-Normallauge entspricht. Die höheren Ziffern erhielt ich von Röhrchen, welche nicht mit Kautschukkappen versehen waren.

Diese von mir an meinen Bacillen beobachtete Erscheinung, dass sie auf Molke zuerst eine geringe Säurebildung bewirken, welche aber bald in eine entschiedene Alkaliproduction übergeht, stimmt mit dem überein, was Petruschky in seiner oben angeführten Arbeit vom Commabacillus der Cholera asiatica berichtet. Auch dieser producirt auf Molke im Anfang Säure und erst nach einigen Tagen Alkali. Im Hinblick auf die energische Säureproduction meines Bacillus auf neutraler Lakmusgelatine kann ich Petruschky vollkommen beistimmen, wenn er sagt

„Diese Beobachtungen lassen es nicht statthaft erscheinen, die mit Molke als Nährmaterial erhaltenen Resultate von vorneherein auch auf das Wachsthum in anderen Nährböden zu beziehen.“[1]

Auch in Lakmusgelatineculturen älteren Datums wurde hie und da deutliche Violettfärbung beobachtet, welche an die Stelle einer ausgesprochenen Rothfärbung trat.

In der anaërobiontischen Cultur — nach der Methode Gruber's angelegt — wuchsen die Colonien langsam, aber in der ihnen zukommenden Weise: in Form kleiner, erhabener, runder Tröpfchen von milchigem schleimartigen Aussehen. Legt man von den Bacillen eine anaërobiontische Cultur nach der Methode von Liborius an, so sieht man, dass nach 24 bis 36 Stunden in der Tiefe kleine weisse Kügelchen aufschiessen von welchen grosse Gasblasen ausgehen, welche die Gelatine in weiter Ausdehnung sprengen und perlschnurartig sich aneinander

---

[1] Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenkunde, Bd. VII, S. 51.

reihend die Höhe der Gelatine durchsetzen. Es findet demnach eine beträchtliche Gasproduction statt.

Unsere Bacillen färben sich leicht und rasch mit den gewöhnlich in Gebrauch stehenden wässerigen Anilinfarbstofflösungen; eine Differenzirung in ihrer Bauart lässt sich dabei nicht erkennen, alle Theile der Stäbchen färben sich mit den Anilinfarben in ganz gleicher Weise.

Die Färbung nach Gram ergibt, dass die Bacillen die Farbe nicht festzuhalten vermögen, sondern rasch wieder an den Alkohol abgeben.

Im hängenden Tropfen untersucht, zeigen sie keine Eigenbewegung, sie verhalten sich auffällig ruhig, nicht einmal die Brown'sche Molecularbewegung tritt an ihnen deutlich hervor.

Sporenbildung wurde weder im hängenden Tropfen bemerkt, noch liess sie sich durch die Anwendung irgend einer Färbungsmethode nachweisen.

Die Temperaturen, welche unseren Bacillen am meisten zusagen, liegen in den Grenzen von 18° bis 38° C., das Wachsthum der Culturen erfolgt in diesen Temperaturen ausserordentlich rasch. Doch geht das Wachsthum bei einer Temperatur von 20° C. mindestens ebenso gut und ebenso rasch vor sich als im Warmschrank bei 35° C. In der Temperatur von 14—15° C. gedeihen die Bacillen auch noch, aber nur sehr langsam und spärlich. Niedrigere Wärmegrade werden von ihnen nicht vertragen.

Subcutane Einimpfung von kleinsten Mengen der Reincultur an der Schwanzwurzel von weissen Mäusen ruft ausgesprochene Krankheitserscheinungen hervor, welche in durchschnittlich 36—48 Stunden mit dem Tode des Thieres ihren Abschluss finden. Die Thiere werden anämisch, die Ohren blass, ebenso die sichtbaren Schleimhäute. In allen Fällen war das Auftreten eines heftigen Conjunctivalkatarrhes zu constatiren. Die Augen der Thiere sind verklebt, reichliches trübes Secret von flüssiger Consistenz quillt an den Lidrändern hervor. Das Allgemeinbefinden ist ein recht schlechtes: die Thiere sitzen zusammengekauert mit gesträubtem Haarkleid in ihren Käfigen, verlieren die Esslust und verhalten sich vollkommen gleichgiltig gegenüber äusseren Eindrücken. Die Athmung ist oberflächlich, oft aussetzend; die Athmungspausen ziehen sich immer mehr in

die Länge, die Respirationsbewegungen werden nach und nach kürzer, bis endlich ein vollständiger Stillstand derselben und der Tod des Thieres eintritt.

In einigen Fällen verendeten die Thiere sehr rasch und überraschend plötzlich, ohne dass vorher deutliche Zeichen eines Übelbefindens derselben vorangegangen wären.

Bei der Section kommt eine Schwellung, Röthung oder Infiltration an der Impfstelle nie zur Beobachtung, wohl aber sind die benachbarten Lymphdrüsen hochgradig angeschwollen und dunkelroth verfärbt; zu ihnen ziehen stark erweiterte Blutgefässstränge. Das Unterhautzellgewebe hat eine eigenthümlich sulzige, gallertige Beschaffenheit, die Musculatur ist morsch und brüchig.

Die Darmschlingen sind durch faserstoffige Pseudomembranen mit einander und mit den benachbarten Organen verlöthet. Die Darmgefässe sind lebhaft injicirt. Leber und Milz haben eine beträchtliche Vergrösserung erfahren, die Milz hat oft um das Doppelte ihres normalen Volumens zugenommen. Die Lungen sind lufthältig und stark hyperämisch, die venösen Sinus des rechten Herzens sind strotzend mit dunklem flüssigen Blute gefüllt.

Wenn man sich Ausstrichpräparate aus dem Herzblut, sowie aus den verschiedenen Gewebesäften bereitet, so findet man reichliche Mengen von mit einer Kapsel umgebenen kurzen gedrungenen Stäbchen. Besonders viele Stäbchen sind im Milz-, Leber- und Lungensafte wahrnehmbar. Die Bacillen liegen nie in den Blut- oder in den Gewebszellen, sondern immer zwischen denselben.

Die Bacillen sind 3—4 μ lang und ungefähr $^{3}/_{4}$—1 μ dick. Sie liegen einzeln oder zu zweien und mehreren bis zu vieren der Länge nach aneinander gereiht in einer gemeinschaftlich sie umschliessenden Kapselhülle. Doch sind sie dann immer durch deutliche Abstände von einander getrennt.

Die Kapsel passt sich in ihrer Form vollständig der Form der Bacillen an, ihre Breite beträgt auf jeder Seite ungefähr die Breite eines Stäbchens, doch kommt es wohl auch vor, dass die Kapsel beträchtlich stärker entwickelt ist. Durch längeres Färben mit Fuchsin oder durch leichtes Erwärmen des mit der Farbstoff-

lösung beschickten Deckgläschens gelingt es sehr gut, die Kapsel als einen zart rosaroth gefärbten Hof zur Darstellung zu bringen.

Auf mit Herzblut beschickten Nährböden entwickelten sich die für unsere Kapselbacillen charakteristischen, oben beschriebenen Culturen.

In Schnittpräparaten — nach der Kühne'schen Carbolmethylenblaumethode gefärbt — finden sich sowohl in den grösseren Arterien und Venen, als in den Capillaren reichliche Mengen von mit deutlicher Kapselhülle umgebenen Bacillen. Schnitte aus den Lungen ergeben ganz besonders schöne Bilder, indem das Capillargefässsystem der Lunge als ein zierliches Geflecht hervortritt, dessen Balken sich aus einer unzählbaren Menge von blau gefärbten Stäbchen zusammensetzen, so dass das Ganze wie ein Injectionspräparat sich präsentirt. Nach diesem Befunde muss man das früher erwähnte Auftreten der Dyspnoe und des manchmal plötzlich erfolgenden Todes der Thiere durch Embolie und Thrombose der Lungenblutgefässe erklären.

Die Bacillen liegen nur im Innern der Blutgefässbahn, niemals ausserhalb derselben, wodurch die ganze Affection als eine echte und typische Septikämie wohl charakterisirt ist. Eine pathologisch-anatomische Veränderung der Gewebe selbst ist nicht nachweisbar. Nur bei einem einzigen Falle kam es, soweit bis jetzt unsere Beobachtungen reichen, zu einer localen Affection. Eine weisse Maus, welche von einer vier Monate alten Gelatinecultur (erste Generation) geimpft worden war, crepirte nach etwas längerer Krankheitsdauer (4. XI. 90, 12^h Mittag — 10. XI. 90, 6^h Abends, d. i. nach Ablauf von sechs Tagen). Bei der Section fanden sich im Herzblute und in den Gewebesaftpräparaten ausserordentlich wenige und spärliche Kapselbacillen.

Von der Impfstelle ausgehend hatte sich bei diesem Thiere ein grosser Eiterherd entwickelt, der sich über das ganze linke hintere Bein erstreckte, in mächtigen Massen sich zwischen Haut und Musculatur ausbreitend und über dem Darmbeinkamm hervorquellend. Die mikroskopische Untersuchung ergab neben Eiterkörperchen und deren Zerfallsproducten sehr grosse Mengen von unseren Kapselbacillen, die sich dadurch auszeichneten, dass

einige von ihnen die Anilinfarben recht gut annahmen, während andere sich entweder gar nicht oder doch nur schwach oder nur theilweise färbten. Ausserdem zeigten die Bacillen eine grosse Variation der Form. Neben kleinen dünnen Bacillen sah man grosse, plumpe, breite Stäbchen und dazwischen alle möglichen Übergänge. Bei der Färbung nach der Gram'schen Methode konnte keine der gewöhnlichen Arten von Eiterbakterien nachgewiesen werden.

Auf den mit Eiter gegossenen Gelatineplatten entwickelten sich ausschliesslich die für unsere Kapselbacillen charakteristischen schleimtropfenähnlichen stecknadelkopfgrossen Colonien. Eine weisse Maus, welcher eine kleine Menge des Eiters an der Schwanzwurzel unter die Haut gebracht worden war, verendete innerhalb des Zeitraumes von 48 Stunden und bot alle Erscheinungen der Septikämie, wie sie nach Impfung mit unseren Kapselbacillen auftritt, ohne dass sich bei ihr ein localer Eiterherd gebildet hatte.

Weitere Versuche, welche mit vier Monate alten Culturen angestellt wurden, führten nie wieder eine locale Infection herbei. Die Thiere befanden sich nach der Impfung eine Zeit lang recht schlecht, erholten sich aber immer wieder.

Eine Immunität gegenüber voll virulenten Culturen unserer Bacillen wurde durch das Überstehen einer Infection mit alten Culturen nicht erworben, denn die Thiere erlagen der Infection mit voll virulenten Culturen stets in der oben angeführten Zeit von 40 bis 48 Stunden.

Bei einer an Kapselbacillen-Septikämie gefallenen weissen Maus, welche durch sieben Tage nach dem Tode bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur liegen gelassen wurde, kam beim Öffnen des Cadavers ein höchst eigenthümlicher starker Geruch zur Wahrnehmung, welcher lebhaft an den Geruch der Reinculturen unserer Kapselbacillen erinnerte. Es war nicht der Geruch der Fäulniss, sondern ein specifischer Geruch, der — wie bereits erwähnt — dem der alkoholischen Gährung des Malzes noch am ähnlichsten zu sein scheint. In den Gewebesaftpräparaten, sowie im Herzblut fanden sich fast ausschliesslich stark in die Länge gezogene, gekrümmte, dicke, wurstförmige Bacillen, welche nur dadurch, dass auch sie von einer Kapsel-

hülle umschlossen waren, an normale Kapselbacillen erinnerten. Sie kamen in solchen Mengen zur Beobachtung, dass sie oft das Gesichtsfeld erfüllten, und übertrafen die normalen Wuchsformen oft um das Vier- bis Fünffache an Länge. Auch ihre Form war eine ganz eigenthümliche: Verzerrte, keulenförmig aufgetriebene, spitz ausgezogene, mit wellenförmigen unregelmässigen Contouren versehene Bacillen waren in grösster Menge zu beobachten; oft waren sie zu unförmlichen Klumpen umwandelt.

Die Gelatineculturen, welche vom Herzblut dieser Maus angelegt wurden, wuchsen durch Stich und Strich verimpft als Reinculturen.

Eine weisse Maus, welche mit Herzblut subcutan geeimpft worden war, verendete nach fünftägiger Krankheitsdauer an Kapselbacillen-Septikämie. Offenbar hatten wir es hier mit Degenerationsformen der Kapselbacillen zu thun, deren Vegetationsfähigkeit und Virulenz noch erhalten waren.

Gegen Temperaturerhöhung zeigten sich meine neuen Kapselbacillen ziemlich widerstandsfähig. Culturen von normaler Virulenz, welche weisse Mäuse innerhalb 48 Stunden tödteten, hatten wenig von ihrer Virulenz verloren, wenn sie durch 24 Stunden im Thermostaten bei einer Temperatur von 56° C. gehalten wurden. Die Krankheitsdauer war meist nur auf zwei bis drei Tage verlängert. Wurden die Culturen durch 48 oder 72 Stunden einer Temperatur von 56° C. ausgesetzt, so hatten sie ihre Virulenz verloren; weisse Mäuse, mit solchen Culturen inficirt, crepirten nicht mehr und blieben sogar anscheinend von der Impfung völlig unbeeinflusst. Eine Immunität gegenüber virulenten Culturen erwarben auch diese Thiere nicht.

Bei Luftabschluss gezüchtet, büssen unsere Kapselbacillen ihre Virulenz nicht ein.

Die fortdauernde Züchtung auf Gelatine beeinflusst die Vegetationsfähigkeit nicht im Geringsten und die Virulenz nur sehr wenig. Bis zur 56. Generation fortgezüchtet, zeigten die Culturen genau die gleichen Wachsthumserscheinungen und chemischen Eigenschaften (Säurebildung auf neutraler Lakmusgelatine) wie früher vom Thierkörper angelegte erste Generationen. In Bezug auf die Virulenz hatte ich bis heute

nur die 50. Generation untersucht, welche noch nach drei Tagen weisse Mäuse tödtete.

Von anderen Versuchsthieren zeigten sich **Feldmäuse** sehr empfänglich für unsere Kapselbacillen. Kleine Mengen der Reincultur, subcutan an der Schwanzwurzel eingeimpft, tödteten diese Thiere in 36—48 Stunden. Die Sectionsergebnisse waren dieselben wie bei weissen Mäusen.

Tauben und **Kaninchen** zeigten sich auch gegen grosse Mengen der Reincultur unserer Kapselbacillen refractär.

Die Versuche an **Meerschweinchen** sind nicht eindeutig und bedürfen noch weiterer Untersuchung.

Ausser in den zwei Fällen von typhusähnlichen Krankheitsprocessen, welche ich früher erwähnte, hatte ich Gelegenheit, unsere Kapselbacillen noch in zwei weiteren Fällen zu finden. Das einemal fand ich sie im Sputum eines Phthisikers und ein anderesmal in Secretmassen, welche uns von der Irrenanstalt in Troppau behufs bakteriologischer Untersuchung zugeschickt worden waren, und welche aus dem Cavum naso-pharyngeale eines an Melancholie leidenden Individuums stammten. Es handelte sich im letzteren Falle um einen Kranken, dessen melancholische hypochondrische Beschwerden jedesmal nach Ausräumung der Borkenmengen eine Besserung erfuhren.

Da unsere Kapselbacillen sehr grosse Übereinstimmung der Form, des Wachsthums und der Virulenz mit anderen schon früher bekannten Kapselbakterien zeigten, so war schon zu Beginn meiner Untersuchung mein Augenmerk darauf gerichtet, die Species zu bestimmen, um einer eventuellen Identität dieser Art mit anderen auf die Spur zu kommen.

Alle Kapselbakterien, welche wir bis jetzt im Laboratorium zu untersuchen Gelegenheit hatten, zeigten eine Reihe übereinstimmender Merkmale und Eigenschaften, welche es rechtfertigen, wenn man sie als eine besondere Gruppe von den übrigen Bakterienarten systematisch trennt.

Bei der Beobachtung unter dem Mikroskope sind alle Kapselbakterien von einem **hellen Hofe** umscheidet, der bei gewöhnlicher Färbung ungefärbt bleibt und erst bei Anwendung ge-

wisser besonderer Färbeverfahren einen vom Bakterium mehr oder weniger differenten Farbenton annimmt.

Wenn man sie im hängenden Tropfen untersucht, so erweisen sich alle als unbeweglich.

Gegenüber der Gram'schen Färbemethode verhalten sich die Kapselbakterien verschieden; die einen verhalten sich gegen sie ablehnend, die anderen, wie der Rhinosklerombacillus, der *Bacillus sputigenus crassus* Kreibohm und der *Mikrococcus Tetragenus* nehmen sie an.

Sporenbildung wurde, soviel mir bekannt ist, bei Kapselbakterien nie mit Sicherheit beobachtet.

Was ihre Wachsthumsverhältnisse auf Fleischwasserpeptongelatine betrifft, so ist vor Allem hervorzuheben, dass die Kapselbakterien die Gelatine nicht verflüssigen und keine Verfärbung derselben hervorrufen mit Ausnahme der Bräunung, welche bei alten Culturen des *Bacillus pneumoniae* Friedländer auftritt. Auf Gelatineplatten wachsen sie in Form von schleimtropfenähnlichen, milchweissen, runden, scharfrandigen Knöpfchen. Eine weitere Eigenthümlichkeit, welche nur den Kapselbakterien zukommt, ist die nagelförmige Gelatinestichcultur. Charakteristisch sind ferner die schleimigen massigen Überzüge, welche sie auf der schief erstarrten Fläche der Gelatine bilden. Diese Überzüge sind je nach der Bakterienart bald von leicht flüssiger Consistenz und fliessen dann über die Fläche hinab, bald sind sie von zäher Beschaffenheit und haften dann als üppige Schleimauflagerung auf der geneigten Fläche des Nährbodens.

Auf schwach gefärbter neutraler Lakmusgelatine zeigen sich die Kapselbakterien als rasche und energische Säurebildner.

Alle von mir untersuchten Kapselbakterien (diese sind: *Mikroc. Tetragenus*, *Bac. pneumoniae* Friedländer, *Bac. Pseudopneumonicus* Passet, *Bacill.* Pfeiffer) riefen, wenn man sie weissen Mäusen subcutan verimpfte, an denselben im Stadium ihrer Virulenz ausgesprochene Septikämien hervor.

Wenn man auch bei so vielen gemeinschaftlichen Merkmalen gewiss berechtigt ist, von einer besonderen Gruppe der Kapselbakterien zu sprechen, so bieten doch die einzelnen Species

bei eingehender Untersuchung hinreichende Unterschiede, um sie genau von einander trennen zu können.

Auch bei meinem neuen Kapselbacillus wird seine Unterscheidung von den anderen Arten leicht.

Von den Friedländer'schen Pneumoniebacillen trennt sie der Umstand, dass bei ihnen niemals eine Bräunung der Gelatine auftritt, welche wir bei alten Culturen der Pneumoniebacillen niemals vermisst haben. Überdies sind die Friedländer'schen Bacillen viel kleiner und von mehr coccenförmiger Gestalt.

Der von Passet gefundene und beschriebene *Bacillus pseudopneumonicus*, welchen auch wir in unserem Laboratorium aus dem Sputum eines Phthisikers gezüchtet haben, steht in seinen biologischen Eigenthümlichkeiten unseren Kapselbacillen sehr nahe. Doch unterscheidet sich der Passet'sche Bacillus von ihnen dadurch, dass auch er eine ausgesprochene Neigung zur Bildung rundlicher Wuchsformen besitzt, ferner dass seine Gelatinestrichculturen niemals rein weiss sind, sondern immer eine leichte Ocker- oder Chamoisfarbe zeigen. Auch wächst er in der Gelatinestichcultur nicht in der Tiefe des Impfstiches, sondern bildet bloss halbkugelige Knöpfchen auf der Oberfläche der Gelatine. Unter Luftabschluss gezüchtet, gedeiht er nicht.

Dass meine Kapselbacillen mit dem *Bacillus sputigenus crassus* Kreibohm und mit den Bacillen des Rhinoskleroms nicht identisch sind, beweist allein der Umstand, dass diese beiden genannten Kapselbacillenspecies der Färbung nach Gram leicht zugänglich sind, während sich meine Kapselbacillen nach dieser Methode rasch entfärben.

Einen neuen Kapselbacillus hat Pfeiffer[1] beschrieben, den er im eiterartigen fadenziehenden Exsudate und im Blute eines spontan crepirten Meerschweinchens im hygienischen Institut der Universität Berlin aufgefunden hat. Vom *Bacillus capsulatus* Pfeiffer wird die differentielle Diagnose leicht, schon wenn man die Ergebnisse der Autopsie in Berücksichtigung zieht; denn von einer fadenziehenden Beschaffenheit des Blutes und einem dünnen, kaum wahrnehmbaren, glasigen Überzug der Darmschlingen, welche Merkmale Pfeiffer als für seinen Kapselbacillus ganz besonders charakteristisch anführt, ist in unseren

[1] Zeitschrift für Hygiene, VI. Bd., S. 145 u. ff.

Fällen nichts zu sehen gewesen. Ferner finden sich in den Schnittpräparaten aus der Lunge von mit dem Bacillus **Pfeiffer** geimpften weissen Mäusen nie so reichliche, die Lungencapillaren völlig ausfüllende Mengen von Bacillen wie bei meinen Kapselbacillen.

Auch in ihrem Aussehen und in ihren Wachsthumsverhältnissen sind die beiden Kapselbacillen als getrennte Species zu bezeichnen. Die Kapselbacillen **Pfeiffer's** sind länger und schlanker als unsere; in der Gelatinestichcultur breiten sie sich viel mehr über die Oberfläche aus, in der Gelatinestrichcultur fliessen sie nie die geneigte Fläche hinab, sich am Grunde des Reagensglases ansammelnd. Auch erscheint die Auflagerung nie so feucht und schleimig, sondern mehr trocken und zähschleimig. Die Gasblasenbildung ist beim Bacillus **Pfeiffer** eine viel intensivere als bei meinen Kapselbacillen.

Geradezu entgegengesetzt verhalten sich die beiden in Frage stehenden Species, wenn man sie in neutraler Lakmusmolke züchtet. Während es den Anschein hatte, als ob auf schwach gefärbter neutraler Lakmusgelatine die **Pfeiffer'schen** Bacillen viel weniger rasch und weniger kräftig Säure producirten als unsere Kapselbacillen, erwiesen sie sich auf neutraler Lakmusmolke im directen Gegensatz zu meinen darin Alkali bildenden Bacillen als energische Säurebildner. **Petruschky** hat in seiner oben citirten Arbeit in einer am Schluss beigefügten Tabelle den *Bacillus capsulatus* **Pfeiffer** mit einem Säuregrad angeführt, der 12—13% Zehntelnormallauge entspricht, mit welchem Ergebniss die von mir für den *Bacillus capsulatus* **Pfeiffer** erhaltenen Zahlen im Wesentlichen übereinstimmen.

Damit wäre also der Nachweis erbracht, dass unsere Kapselbacillen eine besondere Art sind, welche durch Eigenschaften ausgezeichnet ist, die sie von anderen ihr ähnlichen Arten leicht unterscheiden lassen.

Was den Fundort betrifft, so haben wir es hier mit einer Bakterienart zu thun, welche dreimal in eiterigen Schleimhautgeschwüren der Nasenrachenhöhle und einmal im Sputum eines Phthisikers gefunden wurde. Die Bacillen scheinen auf der Schleimhaut des Cavum naso-pharyngeale entzündliche, mit Eiterung einhergehende Veränderungen hervorzurufen.

Es wird Aufgabe der weiteren Forschung sein, durch genaue Untersuchung derartiger Nasenrachenaffectionen und etwaiger anderer auf Schleimhäuten vorkommender, entzündlich eiteriger Veränderungen die ursächliche Beziehung unserer neuen Kapselbacillen zu diesen Krankheitserscheinungen genau festzustellen. Eine solche Einschränkung erscheint nöthig, da hinsichtlich der Erfüllung der von Robert Koch aufgestellten drei Punkte für die ätiologische Beziehung von Bakterienarten zu Krankheitsprocessen mir der Beweis nur bis zu einem gewissen Grad der Wahrscheinlichkeit gelungen ist.

Was den ersten Punkt, d. i. das ausschliessliche Vorkommen der Kapselbacillen bei einem bestimmten Krankheitsprocesse betrifft, so konnten in drei gleichen Krankheitsfällen die Bacillen nachgewiesen werden.

Der zweite Punkt, d. i. die Gewinnung einer Reincultur, war leicht zu erfüllen; es hat sich dabei ergeben, dass unsere Kapselbacillen für die Züchtung im Laboratorium ausserordentlich geeignet scheinen, da sie auf allen gebräuchlichen Nährböden sehr leicht wachsen und ihre Vegetationsfähigkeit und Virulenz sehr lange bewahren.

Der dritte Punkt ist nur so weit erfüllt, als es gelungen ist, durch Impfung mit der Reincultur an Thieren schwere Infectionen herbeizuführen. Ein Versuch am Menschen wurde nicht angestellt.

Wegen der schleimartigen Beschaffenheit seiner Culturen würde sich der Name *B. capsulatus mucosus* empfehlen.

XVII. SITZUNG VOM 9. JULI 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner-März 1891) des 100. Bandes, Abtheilung I, der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für medicinische Chemie an der k. k. Universität in Wien von Dr. Richard Kerry und stud. med. Sigmund Fraenkel: „Über die Einwirkung der Bacillen des malignen Ödems auf Kohlehydrate“ (II. Mittheilung).

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Note über das Legendre-Jacobi'sche Symbol“.

Der Secretär legt eine von Dr. Gottfried Grün im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. W. Gintl an der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit vor, betitelt: „Beiträge zur Kenntniss der Permanganate“.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine Abhandlung: „Über einige neue und seltene Fische von dem canarischen Archipel, aus den Flüssen Südamerika's und von Madagascar unter dem Titel: ‚Ichthyologische Beiträge‘ (XV)“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Zur Kenntniss der Trimethyläthyli säure“, von C. Glücksmann.

2. Eine Abhandlung von Dr. K. Natterer, Chemiker der Tiefseeexpedition auf S. M. Schiff „Pola“ im Sommer 1890: „Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeere“.

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über eine Bestimmungsmethode der Magnetisirungszahl fester Körper mittelst der Wage“.

XVIII. SITZUNG VOM 16. JULI 1891.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Arbeit unter dem Titel: „Über fettspaltende Fermente im Pflanzenreiche“ (II. Mittheilung), von Dr. Wilhelm Sigmund, Assistenten an der deutschen technischen Hochschule in Prag.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel in Wien übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag: „Über eine neue aus dem Pyridin erhaltene Base“, von Franz v. Hemmelmayr.

Herr Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendet vier Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur.

1. „Über Derivate der Metahemipinsäure“, von Otto Rossin.
2. „Über einige Derivate des Paraphenylbenzophenons“, von Gustav Koller.
3. „Über die in den Blumenblättern von *Gentiana verna* enthaltenen Substanzen“, von Guido Goldschmiedt und R. Jahoda.
4. „Zur Kenntniss der Opiansäure“, von Guido Goldschmiedt.

Herr Johann Unterweger in Judenburg übersendet eine Abhandlung: „Über Beziehungen der Kometen und Meteorströme zu den Erscheinungen der Sonne“.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus berichtet über den feineren Bau der Pontellidenaugen.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht sieben in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über die Emissionsspectra des Neodym- und Praseodymoxydes und über Neodym haltende Leuchtsteine". Vorläufige Mittheilung, von Ludwig Haitinger.
2. „Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcindiäthyläther und Triäthylresorcin", von Alfred Kraus.
3. „Uber das Bergapten", von Cäsar Pomeranz.
4. „Über äthylirtes Salicylaldehyd", von Moriz Löw.
5. „Über die Constitution des sogenannten Allylcyanides", von Friedrich Lippmann.
6. „Über das Crotonaldoxim", von Titus Schindler.
7. „Über Einwirkung von Jodwasserstoff auf einige Amidosäuren", von Adolph Kwisda.

Ferner überreicht Herr Prof. Ad. Lieben drei Abhandlungen aus dem Grazer Universitätslaboratorium:

1. „Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinaalkaloide", von Zd. H. Skraup.
2. „Über die α-Orthozinnsäure", von G. Neumann.
3. „Über den Benzoësäureester des Glycosamins", von G. Pum.

Der Secretär überreicht einen von den Professoren J. Luksch und J. Wolf an der k. und k. Marineakademie in Fiume verfassten vorläufigen Bericht: „Über die an Bord S. M. Schiff ‚Pola' 1890 durchgeführten physikalischen Untersuchungen".

Ferner überreicht der Secretär eine von dem seither in Wien verstorbenen c. M. Prof. M. Neumayr in Gemeinschaft mit Prof. Dr. V. Uhlig in Prag ausgeführte Arbeit: „Uber die von H. Abich im Kaukasus gesammelten Jurafossilien".

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer überreicht folgende Arbeiten aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien:

1. „Quantitative Bestimmung des Carbonyl-Sauerstoffes der Aldehyde und Ketone", von Dr. H. Strache.

2. „Zur Kenntniss der Überwallungsharze", von Max Bamberger.
3. „Über die Löslichkeit von Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat in Kochsalzlösungen", von Carl Reich.

Herr Prof. Dr. E. Zuckerkandl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über das epitheliale Rudiment eines vierten Mahlzahnes beim Menschen".

Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine vorläufige Mittheilung: „Über Darstellung der Homologen des Chinins".

Über das epitheliale Rudiment eines vierten Mahlzahnes beim Menschen

von

Prof. Dr. E. Zuckerkandl.

(Mit 2 Tafeln.)

In den folgenden Zeilen beabsichtige ich über einen Epithelkörper zu berichten, welcher hinter dem dritten Mahlzahn im Zahnfleische vorzukommen pflegt und als epitheliales Rudiment eines vierten Mahlzahnes gedeutet werden darf. Dieser Epithelkörper liegt entweder in dem Schleimhautüberzuge des Alveolarfortsatzes selbst oder in einer in die knöcherne Unterlage eindringenden Verlängerung des Zahnfleisches, die ich ihrer Form nach als Zahnfleischfortsatz und Zahnfleischleiste bezeichnen werde. Zur Aufnahme der genannten Schleimhautverlängerung bildet sich im Alveolarfortsatze eine grübchen- oder rinnenartige Vertiefung (Alveole), die desshalb von grossem Interesse ist, weil sie auf das genaueste die primäre Anlage der Mahlzahnalveolen (des zweiten und dritten Molaris) wiederholt. Während aber bei den typischen Mahlzähnen eine namentlich auf Vergrösserung abzielende Weiterentwickelung der Alveolen sich einstellt, verharrt die rudimentäre Alveole am hinteren Ende des Zahnfortsatzes durch das ganze Leben auf einer primären, niedrigen Stufe oder verfällt später in Folge von Knochenansatz sogar der Rückbildung.

Das Studium der bezeichneten Formationen schien mir von Interesse zu sein, da diese Bildung zur Erklärung des Auftretens eines functionstüchtigen vierten Mahlzahnes, der zuweilen im menschlichen Kiefer zur Beobachtung kommt, mit Erfolg herangezogen werden kann, während nach den bisherigen Kenntnissen

das Vorkommen eines überzähligen Molaris immerhin etwas Mystisches an sich hatte.

Hinsichtlich der Eintheilung des Materiales, welches zu beschreiben ist, bemerke ich, dass der Reihe nach der Bau der Zahnfleischfortsätze, die Bildung der rudimentären Alveole, das epitheliale Rudiment des Weisheitszahnes beim Menschen und bei den Thieren und endlich das Vorkommen eines vierten Mahlzahnes zur Besprechung gelangen werden.

Bau des Zahnfleischfortsatzes und der Zahnfleischleiste.

Wird am Unterkiefer der Zahnfleischwulst, der hinter dem Weisheitszahne den Alveolarfortsatz bedeckt, sammt seiner periostal en Unterlage abgelöst, so findet man nicht selten eine leisten artige Verdickung desselben, die nach kurzem Verlauf in einen länglichen Fortsatz übergeht (Taf. I, Fig. 1, *F*). So verhält es sich namentlich bei jugendlichen Personen, während in einer späteren Lebensperiode nur die Anfangsleiste vorhanden ist oder auch diese fehlt. Leiste wie Fortsatz sind in entsprechende rinnen-, dellen- oder grübchenartige Vertiefungen des Alveolarfortsatzes eingesenkt (Taf. I, Fig. 12, 13, 14 u. 15).

Die gegen den Knochen gerichtete Verlängerung des Zahnfleisches variirt der Grösse und Form nach einigermassen. Der Zahnfleischfortsatz ist durchschnittlich 4—5 *mm* lang und läuft an seinem zugespitzten Ende in einen fadenförmigen Strang aus welcher mit den Gefässen und Nerven des Unterkiefercanales zusammenhängt.

Die Gestalt des Fortsatzes kann kugel-, kegel- oder fadenförmig sein, und das Verhalten zum Zahnfleisch anlangend ist zu bemerken, dass Leiste wie Fortsatz aus den tiefer gelegenen, bindegewebigen Schichten der Schleimhaut hervorgehen.

Am Oberkiefer verdickt sich die periostale Partie des hinter dem dritten Molaris befindlichen Zahnfleischwulstes niemals zu einem längeren Fortsatze, sondern stets zu einer Leiste, die in Bezug auf ihre Dimension ähnlich wie der Zahnfleischfortsatz des Unterkiefers variirt. Zuweilen ist die Leiste kaum angedeutet, während sie in anderen Fällen einen langen dicken Wulst darstellt.

An mikroskopischen Schnitten fällt für die meisten Fälle auf, dass das bindegewebige Gerüste des Fortsatzes aus feinen, dicht gedrängten Fasern besteht, wodurch sich der Fortsatz gleich auf den ersten Blick von dem grobbündeligen Bindegewebsfilz des Zahnfleisches unterscheidet. Ferner bemerkt man an tingirten Schnitten eine dunklere Färbung des Zahnfleischfortsatzes, welche Eigenschaft von dem grossen Reichthum an Bindegewebskernen herrührt. Auch in dieser Beziehung unterscheidet sich der Zahnfleischfortsatz von dem mehr zellenarmen Schleimhautüberzuge des Alveolarfortsatzes.

Gefässe und Nerven sind in dem genannten Fortsatze in grosser Anzahl vorhanden, und zwar finden sich die stärksten gewöhnlich an dem zugespitzten Ende desselben.

Wie schon vorher erwähnt, verhält es sich nur in der Mehrzahl der Fälle in der geschilderten Weise. Es kommt vor, dass der Zahnfleischfortsatz seiner ganzen Ausdehnung nach zellenarm ist oder bloss in seinem centralen Antheile eine grössere Menge von Zellen eingestreut enthält. In anderen Fällen wieder zeigt nur die periostale Schichte viele Bindegewebskerne, während der centrale Theil sich aus groben, zellenarmen Bindegewebsbündeln aufbaut, wobei aber nicht ausgeschlossen ist, dass die Zellenarmuth des Zahnfleischfortsatzes die secundäre Veränderung eines ursprünglich reichlicher mit Zellen ausgestatteten Gewebes repräsentirt.

Häufig setzt sich der Zahnfleischfortsatz ausschliesslich aus den geschilderten Elementen zusammen. In anderen Fällen dagegen treten in demselben Epithelkörper auf, die allerdings hinsichtlich ihrer Form und Masse einer grossen Variabilität unterworfen sind (Taf. I, Fig. 2, 3 u. 4). Sie bilden gerade oder gewundene Stränge, grössere ovoide, kugelförmige Massen, häufig concentrisch geschichtete Körperchen, vereinzelte kleinere Nester, oder sie sind so unregelmässig contourirt, dass ihre Form nicht leicht zu bestimmen ist. Die epitheliale Einlagerung ist gewöhnlich so gross, dass sie am Durchschnitte des gefärbten Präparates oft schon mit unbewaffnetem Auge wahrzunehmen ist. Die Epithelmassen tingiren sich nämlich intensiv und heben sich dadurch scharf gegen den schwächer gefärbten Bindegewebsfilz der Umgebung ab.

Um zu zeigen, welche Form und Ausdehnung der Epithelkörper annehmen kann, erlaube ich mir nachstehende Schilderung eines speciellen Falles zu geben. Es findet sich jederseits im Unterkiefer hinter dem Weisheitszahn ein langer Zahnfleischfortsatz (Taf. I, Fig. 1, *F*) in einer entsprechenden Vertiefung des Alveolarfortsatzes. Der Zahnfleischfortsatz wurde in eine lückenlose, der Längenaxe des Objectes parallel geführte Reihe von Schnitten zerlegt, und die combinirte Betrachtung der ganzen Serie lässt erkennen, dass der Fortsatz eine mächtige Epithelmasse enthält, die sich bis nahe an die periostale Schichte erstreckt (siehe Fig. 1, *E*; ferner Fig. 2, 3 u. 4). Das Zahnfleisch selbst enthält keine epithelialen Bildungen, so dass der Epithelialkörper des Zahnfleischfortsatzes ganz isolirt ist.

Die epitheliale Einlagerung besteht aus einem dicken, gewundenen Strang, der gegen die Spitze des Fortsatzes hin sich ausnehmend verbreitert und an seinem breiten Ende einen dellenförmigen Eindruck besitzt (Fig. 3), welcher von Bindegewebe ausgefüllt wird. Die ganze Bildung erinnert entfernt an die Form eines Zahnkeimes; ich will aber durchaus nicht behaupten, dass wir es in der That mit einem Zahnkeim zu thun haben; denn es ist immerhin möglich, dass es sich bloss um eine zufällige Ähnlichkeit handelt. Das vorliegende Gebilde kann ebensogut aus dem Verbindungsstrange eines Zahnkeimes hervorgegangen sein.

In anderen Fällen zeigt sich, wie schon bemerkt, der epitheliale Inhalt des Zahnfleischfortsatzes nicht in solcher Weise ausgebildet. Einzelne kleine Epithelnester näher der Basis oder näher der Spitze des Fortsatzes ist Alles. Es darf diesfalls als wahrscheinlich hingestellt werden, dass eine Rückbildung eines einst mächtigen Epithelkörpers vorliegt, welche in den Fällen, wo der Epithelkörper ganz fehlt, den höchsten Grad erreicht hat. Nicht selten verhält sich der Epithelkörper wie das Deckepithel des Zahnfleisches, d. h. man sieht eine Schichte von höheren, stark gefärbten Zellen, die den tiefliegenden des Zahnfleisches entspricht, und innerhalb derselben mehr platte Zellen, die der oberflächlichen Zellenlage des Zahnfleisches gleichzustellen sind. Fehlt der Zahnfleischfortsatz, dann enthält häufig der hinter dem Weisheitszahne befindliche Zahnfleischwulst in

seinem basalen Antheile ähnliche Epithelformen wie die bisher beschriebenen, welche der Form nach gleichfalls variiren.

Die Epithelien des Zahnfleischfortsatzes, der Leiste und des Wulstes weisen den verschiedenen Stadien der Rückbildung entsprechend verschiedene Formen auf. Bei guter Ausbildung findet man grosse Epithelzellen, die in den oberflächlichen Schichten der concentrisch geschichteten Epithelkörper häufig in verhorntem Zustande angetroffen werden. Zuweilen wieder treten aus regelmässigen Plattenepithelien sich zusammensetzende Epithelkörper auf, die ihrerseits mehrere concentrisch geschichtete Körper umschliessen können. Diese letzteren sind, nebenbei bemerkt, den in der pathologischen Anatomie als Epithelperlen bezeichneten Gebilden, die so häufig in den aus Plattenepithelen sich aufbauenden Carcinomen gefunden werden, völlig gleich.

Sind die Epithelmassen des Zahnfleischfortsatzes in Rückbildung begriffen, so erhalten wir ein anders geartetes Bild. Zunächst fällt auf, dass die Zellenhaufen wie bei der normalen Involution der in den Kiefer eingesenkten Epitheliallamelle von dem umliegenden Bindegewebe durchwachsen und zersprengt werden. Der Protoplasmakörper der einzelnen Zellen hat an Grösse wesentlich abgenommen, und man stösst in den zerstreuten kleinen Epithelnestern auf Zellen, bei welchen die Kerne nur mehr von ganz schmalen Protoplasmahöfen umgeben werden, und endlich sind die Zellen so weit zurückgebildet, dass man sie von den umliegenden Bindegewebskörperchen nicht mehr zu unterscheiden vermag.

Ähnliche Resultate ergibt die Untersuchung der Zahnfleischleiste hinter dem Weisheitszahne des Oberkiefers. Die Bilder stimmen sowohl hinsichtlich der Architektur der Leiste selbst, wie auch in Bezug auf die eingetragenen Epithelmassen überein, so dass eine Beschreibung derselben nur bereits Gesagtes wiederholen würde. Ich verzichte aus diesem Grunde auf eine detaillirte Schilderung und hebe nur hervor, dass zuweilen der grössere Theil der Zahnfleischleiste frei von Epithelien war oder nur die dem Weisheitszahne sich unmittelbar anschliessende Zahnfleischpartie Zellen enthielt, die entweder eine oberflächliche Lage besassen oder sich bis an die Beinhautschichte in die Tiefe erstreckten.

So weit reichen meine Erfahrungen über die epithelialen Bildungen in dem Zahnfleischwulste hinter dem Weisheitszahne.

Wir wollen nun der Frage, was die beschriebenen epithelialen Bildungen zu bedeuten haben, näher treten.

Hiebei ist zunächst zu bemerken, dass Epithelanhäufungen in den den Zahn umgebenden Weichtheilen (Zahnfleisch, Wurzelhaut) von mehreren Autoren beschrieben wurden. Es liegen in dieser Hinsicht Beschreibungen von Serres,[1] G. V. Blake,[2] J. Kollmann,[3] L. Mallassez[4] und A. v. Brunn[5] vor, die sich aber auf Epithelien verschiedener Provenienz beziehen. Serres hat in einer vielfach citirten, aber wenig nachuntersuchten Arbeit unter dem Titel: „Des glandes dentaires et de leur usage" als Erster oberflächlich gelagerte Epithelkörper im Zahnfleische beschrieben. Die betreffende Stelle in seinem Werke lautet: „Les glandes dentaires, à raison de leur tenuité, ont échappé jusqu'à ce jour aux recherches des anatomistes; les gencives du foetus à terme en renferment néanmoins une quantité considérable; leur usage, à ce terme de la vie, parait être de lubrifier ces cartilages, qui servent à la succion, en maintenant le mamelon de la mère. Je fus conduit à la découverte de ces petits corps glanduleux, en recherchant l'ouverture du gubernaculum dentis sur les machoires d'un foetus à terme; je mis à découvert trois ou quatre corps blanchâtres situés à côté les uns des autres; en les pressant fortement après avoir fait une petite ouverture, il en sortit une substance blanche de la consistance du cerumen et affectant une forme spirale. En examinant attentivement les deux machoires, je rencontrai une multitude de ces mêmes glandes parsemées dans toute la substance cartilagineuse que forment alors les gencives, disposées en groupe. Je detachai plusieurs de ces corps, dont la grosseur égalait celle d'un grain de millet, en tout sem-

---

[1] Essai sur l'anatomie et la physiologie des dents, Paris, 1817.

[2] A study of the histol. charact. of the Periost and perident. Membrane. Chicago, 1887.

[3] Entwicklung der Milch- und Ersatzzähne beim Menschen. Zeitschr. f. wissensch. Zool., Bd. XX.

[4] Arch. de Physiol., 1885, ferner: Sur la struct. de Gubernaculum et la théorie paradentaire. Compt. rend., 1887.

[5] Über die Ausdehnung des Schmelzorganes und seine Bedeutung für die Zahnbildung. Arch. f. mikrosk. Anat., Bd. 29, 1887.

blables aux glandes de Meibomius. Je n'aperçus point d'ouverture distincte: le microscope montrait un petit point brun au milieu; la substance blanche contenue dans l'intérieur ne sortait point, à moins qu'on n'eut fait une ouverture au petit sac. Ces glandes paraissent donc formées d'un petit sac, ou kyste, sécrètant et renfermant cette matière blanche, et la laissant transsuder par leurs pores, ou par le petit point noir que le microscope met en evidence. Les plus volumineuses sont situées au côté interne des gencives, et dans l'espèce de sillon qui se trouve en dedans des grosses et des petites molaires. Ces glandes servent à lubrifier les cartilages qui remplacent les dents avant leur sortie chez le foetus. Mais après leur eruption, elles sécrètent cette matière, comme sous le nom de tartre des dents."

Serres beschreibt demnach beim Embryo hirsekorngrosse (Taf. IV, Fig. 5), mit Lichtungen versehene Körperchen an der Oberfläche des Zahnfleisches. Am Erwachsenen scheint Serres keine Untersuchungen über die fraglichen Drüsen angestellt zu haben, zum mindesten weist keine Stelle seiner Monographie hierauf hin, und es ist mehr als wahrscheinlich, dass wir es in diesem Ausspruche lediglich mit einer auf Speculation beruhenden Angabe zu thun haben.

J. Henle[1] vermuthet, dass die Serres'schen Körperchen Schleimdrüsen seien, die als geschlossene Bläschen entstehen und wieder verschwinden. Kölliker dagegen hält in der ersten Auflage seines Handbuches der Gewebelehre die Glandulae tartaricae für pathologische Bildungen. Sie stellen nach diesem Autor prominirende weisse Körperchen im Zahnfleische der Neugeborenen unter dem Epithel vor und bestehen in vielen Fällen durch und durchaus concentrischen Schichten von epithelialen Plättchen. Die Frage, ob diese Körperchen, die Kölliker concentrische Epithelialkörperchen nennt, pathologischer Natur sind oder Umwandlungen gewisser physiologischer Theile, lässt Kölliker in der ersten Auflage offen. Sie sollen am meisten an gewisse Metamorphosen der Talgdrüsen erinnern, wie an das Gerstekorn, Milium ...., und Kölliker glaubt, dass sie aus Epithepartien hervorgehen, die beim Verschlusse der Zahn

[1] Allgemeine Anatomie, Leipzig, 1841.

furche ins Zahnfleisch eingeschlossen werden oder vielleicht aus kleinen abortirenden Schleimdrüsen, die bei Neugeborenen bis ans Zahnfleisch vorkommen, sich entwickeln. In einer späteren Auflage seiner Histologie spricht sich Kölliker jedoch ganz präcise dahin aus, dass die Gland. tartar. Reste des embryonalen Schmelzkeimes repräsentiren. Eine ähnliche Deutung erfahren die Körperchen durch Kollmann. Kollmann schreibt: Das Schicksal des mit der Mundhöhle noch zusammenhängenden, oft spiralförmig gewundenen Verbindungsstranges ist sehr verschieden. In den meisten Fällen wird er vom Bindegewebe an verschiedenen Stellen durchbrochen und zu einem Haufen von Epithelnestern umgewandelt; in anderen wird der grössere Theil resorbirt oder in die Mundhöhle (besser Zahnfleisch) durch das Wachsthum des Bindegewebes hinausgedrängt. „Das Vorkommen dieser in das Zahnfleisch des Kindes eingestreuten Zellenhaufen ist schon längst constatirt; sie sind es, die von Serres als Glandulae tartaricae aufgefasst wurden."

Malassez, der in mehreren Artikeln sich mit diesem Gegenstande beschäftigte und epitheliale Einlagerungen des Zahnfleisches in ätiologischen Zusammenhang brachte mit dem Auftreten der als Kiefercysten bezeichneten pathologischen Processe, hält die Serres'schen Drüsen für Reste des Leitbandes.

Das Gubernaculum dentis, welches an den Ersatzzähnen sich deutlich differenzirt, besteht nach diesem Autor aus einem Bindegewebsstrang, der aber selbst noch beim dreijährigen Kinde Reste von Epithelien enthalten soll. Ausser diesen Epithelnestern findet Malassez in der Wurzelhaut der bleibenden Zähne, namentlich im Bereiche der Wurzelspitze, Epithelhaufen (débris paradentaires), die er theils aus dem Schmelzorgan, theils aus dem Gubernaculum ableitet.

G. V. Black beschreibt, von einer falschen Beobachtung geleitet, unter dem Namen „lymphatic follicles or nodes" Zellenhaufen der Wurzelhaut, die offenbar mit den Bildungen übereinstimmen, die L. Malassez gefunden und als Epithelnester des Schmelzorganes beschrieben hat.

Sehr ausführlich sind ferner die Angaben von A. v. Brunn, dessen Untersuchungen das Resultat ergaben, dass das Schmelzorgan sich an einem in der Entwickelung begriffenen Zahne nicht

bloss so weit erstreckt, als sich später Schmelz bildet, sondern dass es, über die Schmelzgrenze hinauswuchernd, nach und nach den gesammten Zahnkeim bis zu der Wurzelspitze hin überkleidet. Zuerst dringt das Schmelzorgan vor, und dann erst bildet sich an seiner inneren Seite die die Ablagerung des Dentins einleitende Odontoblastenanlage. Der Schmelzkeim erscheint demnach als dasjenige Gewebe der Zahnanlage, welches auf die Form des späteren Zahnes bestimmend wirkt. Überall, wo Dentin entsteht, hat vorher eine mit dem Schmelzorgan in Verbindung stehende Epithelscheide existirt. Diese wird in Folge Durchwachsung von Seite der sich bildenden Wurzelhaut zerstört. Anfänglich erkennt man dabei noch kleine Nester von Epithelzellen, die dann schliesslich sich so verändern, dass sie von Bindegewebszellen nicht zu unterscheiden sind.

Meine Erfahrungen bestätigen die von den citirten Autoren gemachten Angaben; hinsichtlich der Serres'schen Körperchen möchte ich aber bemerken, dass sie nichts Anderes sind als die unmittelbar der Schleimhautoberfläche angeschlossenen Antheile des Verbindungsstranges in einem veränderten Zustande. Dieser Strang besteht aus einer äusseren und einer inneren Zellenschichte. Die centralen Zellen proliferiren stellenweise und dehnen dadurch den Epithelstrang zu einem kugelförmigen, an der Zahnfleischoberfläche vorspringenden Gebilde aus, welches sich isolirt, da die tieferen Theile des Verbindungsstranges später zu Grunde gehen. Sehr häufig folgen aber den grossen Serres'schen Körperchen in der Tiefe der Schleimhaut kleinere Körper derselben Provenienz.

Zwischen den eben beschriebenen epithelialen Bildungen (Serres'sche Körperchen, Epithelhaufen der Wurzelhaut) und den Epitheleinlagerungen in den Zahnfleischfortsätzen besteht keine Identität, was ich ausdrücklich hervorhebe, aber doch ein verwandtschaftliches Verhältniss; denn beide sind Reste eines Zahnkeimes. Die Verwandtschaft ist jedoch nur eine entfernte, da die Serres'schen Körperchen und das in die Wurzelhaut eingeschlossene Epithel Reste des Verbindungsstranges und des Schmelzkeimes von typischen Zähnen darstellen, wie allein schon aus der Topik hervorgeht, während der von mir beschriebene Epithelkörper unmöglich zu den Bestandtheilen eines typischen Zahnkeimes gehören kann.

Mit den Serres'schen Drüsen sind die hinter dem Weisheitszahne auftretenden Epithelkörper schon wegen ihrer tiefen Lage nicht zu verwechseln. Noch weniger können sie für Reste des von v. Brunn als Epithelscheide der Zahnwurzel bezeichneten Gebildes gehalten werden; denn diese Epithelreste liegen in der Wurzelhaut im engen Anschluss an das Cement, und Wanderungen des Epithels aus dem tiefer gelegenen Antheile der Schleimhaut gegen die Oberfläche im Sinne Kollmann's gibt es nicht. Auch Theile der Epithellamelle können die in Rede stehenden Epithelnester nicht sein; denn diese erweist sich mit Ausnahme jener Abschnitte, die zur Zahnbildung in engerer Beziehung stehen, als sehr hinfällig. Dies allein beweist schon, dass der hinter dem Weisheitszahne befindliche Epithelkörper nur dem Verbindungsstrange des Schmelzorganes eines überzähligen Zahnes oder dem Schmelzorgane selbst angehören kann.

Die constante Lage der von mir gefundenen Epithelmassen hinter dem Weisheitszahne, ihre Einlagerung im Zahnfleischfortsatze und in Zahnfleischleisten, die in typischen Vertiefungen des Alveolarfortsatzes sich einbetten, die Grösse des Epithelkörpers, sein häufiges Verzweigtsein, seine complicirte Form, wodurch sich derselbe auch von den anderen Epithelformationen des Zahnfleisches unterscheidet, sein Vorkommen bei jungen Leuten und bei Erwachsenen legen die Idee nahe, die geschilderten Epithelnester als epitheliales Rudiment eines abortiven vierten Mahlzahnes aufzufassen, zumal ja, wie eben bemerkt, Epithelmassen hinter den dritten Molaren nicht auf Zähne der typischen Bezahnung zurückgeführt werden können. Damit stimmt, dass der in der primären (intraalveolaren) Nische befindliche typische Zahnkeim einen langen Bindegewebsfortsatz bildet, der mit dem Zahnfleischfortsatze grosse Ähnlichkeit besitzt. Auch der Zellenreichthum des Zahnfleischfortsatzes findet in der primären Anlage ein Analogon, indem die den Schmelzkeim umgebende Mesodermpartie durch grossen Zellenreichthum sich auszeichnet. Für den vollen Beweis wäre es nothwendig gewesen, auf den Befund eines intacten Schmelzkeimes hinter dem Weisheitszahne hinweisen zu können. Es ist mir aber bisher nicht gelungen, einen solchen zu finden. Möglicherweise habe ich nicht das richtige Stadium untersucht, wahrscheinlicher ist aber, dass die Keim-

anlage des vierten Mahlzahnes von vorneherein eine rudimentäre ist und es im gegentheiligen Falle, bei typischer Ausbildung der Zahnanlage, zur Entwickelung eines überzähligen Mahlzahnes kommt.

Die Frage, ob ähnliche Epithelbildungen wie die im Zahnfleischwulste enthaltene auch an jenen anderen Stellen des Gebisses häufig sind, wo gleichfalls überzählige Zähne vorzukommen pflegen, behalte ich mir vor, in einer späteren Arbeit zu besprechen.

Rudimentäre Alveolenbildung hinter der Alveole des Weisheitszahnes.

Ich habe vorher auf Knochenvertiefungen hingewiesen, in welche sich die Zahnfleischfortsätze einlagern; vergleicht man die Entwickelung dieser Knochenvertiefungen mit der Entwickelung der Alveolen der bleibenden Mahlzähne, so erhält die Annahme, dass wir es hinsichtlich der in Rede stehenden Epithelkörper mit Theilen eines abortiven vierten Mahlzahnes zu thun haben, eine wesentliche Stütze.

Für die Aufnahme der Milchzahnkeime und des Keimes des ersten bleibenden Molars besitzt jeder Kiefer gleich vom Anfange her eine Rinne (Zahnrinne).

Anders verhält es sich im Bereiche des zweiten und dritten bleibenden Molars, für welche erst post partum die Alveolenbildung einsetzt, demnach zu einer Zeit, wo hinter dem ersten Molaris bereits Knochengewebe unter dem Zahnfleisch sich befindet (Taf. I, Fig. 5). Bei seiner Entfaltung stösst der Keim auf bereits fertigen Knochen; man könnte, um es drastisch auszudrücken, fast sagen, dass der junge Zahn sich seine Alveole selbst zu bohren habe.

Ich will nun zunächst die typische Alveolenbildung schildern, wie sie sich am Unterkiefer vollzieht. Die erste Andeutung einer Alveole des zweiten Mahlzahnes finde ich an einem Schädel aus dem siebenten Lebensmonate, doch ist dieselbe bereits so scharf ausgeprägt, dass sie wohl schon im fünften oder sechsten Monate aufgetreten sein dürfte. Es zeigt sich in diesem Stadium an der hinteren Wand der Alveole des ersten Mahlzahnes — demnach intraalveolar — eine Rinne (Taf. I, Fig. 6); dieselbe gliedert sich

von der Mutteralveole dadurch ab, dass an der buccalen und der lingualen Alveolenwand je ein leistenartiges Knochenblättchen sich ansetzt. Diese Rinne wird im weiteren Verlaufe der Entwickelung zu einer trichterförmigen Nische, deren grössere Öffnung mesialwärts gerichtet ist, aber noch immer intraalveolar lagert. Die distale kleine Öffnung der Nische liegt schon im Knochen verborgen und communicirt direct mit dem Canalis mandibularis, und zwar gerade am Foramen mandibulare.

Gegen das erste Lebensjahr und im ersten Lebensjahre selbst hat die Mündung der neu entstandenen Alveole des zweiten (Molaris schon die Oberfläche des Alveolarfortsatzes erreicht T af. I, Fig. 5 u. 6).

Der Alveolarfortsatz ist länger geworden, der Processus coronoideus scheint nach hinten gerückt zu sein, und in den Raum zwischen dem bezeichneten Fortsatz und dem ersten Mahlzahn schiebt sich die Alveole des zweiten Molaris ein. Man findet hinter dem ersten Mahlzahne im Alveolarfortsatze eine etwa 2·5 *mm* lange und 2 *mm* breite Öffnung, die aber noch nicht ganz abgeschlossen ist, sondern bloss einen tiefen Ausschnitt des hinteren Randes der vorstehenden Mahlzahnalveole repräsentirt Fig. 5 u. 6). Dieser Einschnitt entspricht der an die Oberfläche gerückten mesialen Mündung der nischenförmigen Alveole des zweiten Molaris, die ihrer grösseren Länge nach sich noch immer so verhält wie am Kiefer aus dem siebenten Lebensmonate.

Das nächste Stadium in der Bildung der Alveole des zweiten Molaris ist dadurch ausgezeichnet, dass dieselbe sich nun von der Alveole des ersten Mahlzahnes vollständig emancipirt. An Schädeln, die das erste Lebensjahr bereits überschritten haben, sieht man intraalveolar an der hinteren Wand der ersten Mahlzahnalveole keine Rinne mehr, dagegen liegt die kleine Alveole ihrer ganzen Länge nach oberflächlich (Taf. I, Fig. 7 u. 8). Es findet sich hinter dem ersten Mahlzahne eine hirse- bis hanfkorngrosse Öffnung, die in einem gegen den Processus coronoideus verlaufenden kurzen, trichterförmig sich zuspitzenden Raum hineinführt. Die Öffnung liegt nicht unmittelbar im Anschlusse an den ersten Mahlzahn, sondern in einiger Entfernung von der Alveole des ersten bleibenden Molars. Ein Zusammenhang zwischen beiden ist aber vorhanden; denn es zieht von

dem Einschnitt des hinteren Randes der eben genannten Alveole eine Rinne zu dem Grübchen nach hinten.

In der Tiefe dieses Grübchens befinden sich 2—3 Öffnungen, von welchen gewöhnlich eine durch ihre Grösse auffällt. Diese Hauptöffnung führt in einen Canal, der, nachdem er eine Strecke weit den Alveolarfortsatz durchsetzt hat, in den Mandibularcanal nahe dem Mandibularloche einmündet. Im frischen Zustande sieht man Gefässe und Nerven durch den beschriebenen Canal zum Zahnkeime hinziehen.

Im zweiten Lebensjahre hat sich das Grübchen bereits in eine grössere Alveole umgewandelt, deren typische Form nun leicht zu erkennen ist. Da das bisher Gesagte für unseren Gegenstand genügt, so gehe ich auf das weitere Wachsthum der Alveole des zweiten Molaris nicht ein und wende mich der Entwickelung der dritten Mahlzahnalveole zu.

Bei der Entwickelung der Alveole des dritten bleibenden Mahlzahnes wiederholt sich genau der eben beschriebene Vorgang (Taf. I, Fig. 9 u. 10). Als intraalveolare Rinne finde ich die Anlage der Alveole des dritten Mahlzahnes schon an einem $4^1/_2$ Jahre alten Schädel. Man sieht an der hinteren Wand der Alveole des zweiten Molaris eine Rinne oder Nische, die gegen die Mündung der Alveole hin an Breite gewinnt.

Im fünften Lebensjahre hat sich die intraalveolare Rinne gegen die Mutteralveole abgeschlossen, und die Mündung dieser Anlage ist so weit emporgerückt, dass sie bereits einen Einschnitt am hinteren Rande der Alveole des zweiten Mahlzahnes bildet (Taf. I, Fig. 10).

Im sechsten Lebensjahre ist die kleine Alveole des dritten Molaris schon vollständig von ihrer Mutteralveole getrennt. Sie lagert ganz oberflächlich am Alveolarfortsatze in einiger Entfernung vom zweiten Mahlzahne und bildet nun eine etwa kleinhanfkorngrosse Nische (wie ich in einem bestimmten Falle sehe), die vermittelst einer kurzen Rinne, die auch den hinteren Rand der zweiten Mahlzahnalveole einschneidet, mit dieser communicirt (Taf. I, Fig. 10).

Die Alveolenbildung für den zweiten und den dritten Mahlzahn wickelt sich demnach in ganz gleicher Weise ab. Zuerst bemerkt man an der hinteren Wand der Mutteralveole eine Rinne,

letztere schliesst sich gegen die erste ab, rückt gegen die Oberfläche empor und verschiebt sich gleichzeitig nach hinten, so dass sie in einiger Entfernung von der Mutteralveole zu liegen kommt. Zwischen beiden ist aber noch immer eine Verbindung durch eine kurze Rinne gegeben.

Interessant ist, dass derselbe Process, der für die Alveolenbildung des zweiten und des dritten Mahlzahnes beschrieben wurde, sich nochmals im Bereiche des dritten Mahlzahnes wiederholt (Taf. I, Fig. 11, 12, 13, 14 u. 15). Man findet nicht selten an jugendlichen Schädeln in die hintere Wand der Alveole des dritten Mahlzahnes die typische Rinne eingegraben, deren Weiterentwicklung bis zu der oberflächlich am Alveolarfortsatze hinter dem dritten Molaris gelagerten trichterförmigen Nische sich in einer Serie von Präparaten leicht verfolgen lässt.

So finde ich an dem Unterkiefer eines 10 Jahre alten Kindes (Taf. I, Fig. 11), an welchem der kräftige Keim des Weisheitszahnes in einer grossen Alveole steckt, rechterseits hinter dem eben genannten Zahn eine trichterförmige Nische, die gegen die Mutteralveole vollständig abgeschlossen ist; linkerseits dagegen zeigt sich ein früheres Stadium von Alveolenbildung, insoferne nämlich als die hintere Wand der betreffenden Alveole mit einer rinnenförmigen Nische versehen ist, die ähnlich wie in Fig. 6 mit dem einen Ende den hinteren Alveolenrand einschneidet und mit dem anderen in den Canalis mandibularis einmündet, welcher aber bereits vollständig abgeschlossen ist.

An dem Unterkiefer eines 11 Jahre alten Kindes zeigt sich rechterseits hinter dem Weisheitszahn am Alveolenfortsatz ein trichterförmiges Grübchen.

In einem dritten Falle, betreffend den Unterkiefer eines $11\frac{1}{2}$ Jahre alten Kindes, enthält der Alveolarfortsatz beiderseits hinter dem dritten Molar Grübchen, von welchen je eine breite Rinne zur Alveole des Weisheitszahnes führt.

Es finden sich demnach hinter dem Weisheitszahne Grübchen allein oder Grübchen combinirt mit Rinnen, in welchem Falle die Rinne gewöhnlich vorne breiter ist als hinten. Dabei bleibt es, und nur ausnahmsweise, beim Auftreten eines vierten Mahlzahnes, entwickelt sich die kleine Alveole weiter. Es macht den Eindruck, als würde sich der Kiefer zur Aufnahme eines vierten Molaris

vorbereiten; plötzlich jedoch hemmt ein Stillstand jede weitere Entwickelung und es verbleibt im Kiefer eine rudimentäre Alveole. Die kleine Alveole kann in einer späteren Lebensphase durch Knochenanlagerung zu Grunde gehen.

Die Bildung der Alveolen des zweiten und des dritten Mahlzahnes am Oberkiefer vollzieht sich ähnlich wie am Unterkiefer, jedoch mit der geringen Modification, dass die Zahnrinne in keinem Stadium der Entwicklung intraalveolar lagert, sondern von vorneherein an der Oberfläche des Alveolarfortsatzes sich befindet. Eine genauere Untersuchung zeigt Folgendes: Gegen das zweite Lebensjahr,[1] wenn der erste Molar in die Reihe des anderen eingerückt ist, tritt hinter dem ersten bleibenden Mahlzahn am Alveolarfortsatze eine Rinne auf, die am Tuber maxillae eine aufsteigende Richtung acquirirt und sich nur ausnahmsweise an ihrem hinteren Ende zu einem Grübchen ausweitet.

Die Rinne besitzt eine Länge von mehreren Millimetern und reicht bis an den ersten Mahlzahn hervor, dessen hintere Alveolenwand von der Zahnrinne eingeschnitten wird. Die Rinne ist relativ breit, aber seicht und rauh in Folge von zahlreichen Gefäss- und Nervenlücken. Diese Rinne repräsentirt die primäre Anlage der Alveole des zweiten bleibenden Mahlzahnes und hat sich schon im dritten Lebensjahre in eine etwa linsengrosse rundliche Alveole umgewandelt.

Im zehnten Lebensjahre, wenn der zweite Mahlzahn herabgerückt und die Tuberositas maxillae frei geworden ist, tritt neuerdings eine Rinne auf von ähnlichem Aussehen wie die erstbeschriebene, die für den Keim des dritten Mahlzahnes bestimmt ist. Noch später, wenn auch dieser Zahn im Herabrücken begriffen ist und die Tuberositas frei wird, bildet sich hinter diesem Zahn wieder eine Zahnrinne, die sich geradeso verhält wie die früheren. Die Rinne verändert gewöhnlich später ihre Form. So sehe ich in einem Falle, wo der Alveolarfortsatz des Oberkiefers hinter dem Weisheitszahn auf jeder Seite ein tiefes rundliches Grübchen trägt, einen relativ geräumigen Canal an der Tuberositas emporziehen, der in das Grübchen mündet und offenbar eine überbrückte Zahnrinne repräsentirt.

---

[1] Nach dem mir zu Gebote stehenden Materiale.

Über das statistische Verhalten des Grübchens und über die Rinnenbildung hinter dem dritten Mahlzahn gibt folgende Tabelle eine Übersicht.

Zahl	Alter	Unterkiefer	Oberkiefer
1	14 Jahre	Grübchen	nichts
2	„ „	„	„
3	„ „	nichts	„
4	„ „	„	„
5	„ „	„	„
6	15 Jahre	„	Rinne (sehr tief)
7	„ „	„	Rinne
8	„ „	Grübchen	nichts
9	„ „	„	„
10	„ „	„	„
11	„ „	„	„
12	„ „	nichts	nichts
13	16 Jahre	Grübchen	Rinne
14	„ „	„	„
15	„ „	„	Rinne (sehr tief)
16	„ „	„	nichts
17	„ „	„	„
18	„ „	„	„
19	„ „	„	„
20	17 Jahre	Grübchen	Rinne
21	„ „	„	„
22	„ „	„	„
23	„ „	„	„
24	„ „	„	„
25	„ „	„	nichts
26	„ „	„	„
27	„ „	„	„
28	„ „	„	„
29	„ „	„	? (m^3 in der Tuberositas maxillaris steckend)

Zahl	Alter	Unterkiefer	Oberkiefer
30	17 Jahre	? (Caries des Zahnfortsatzes)	Rinne
31	„ „	dasselbe	„
32	„ „	nichts	nichts
33	18 Jahre	Grübchen	Rinne
34	„ „	„	nichts (m^3 in der Tuberositas maxillaris steckend)
35	„ „	nichts	Rinne
36	„ „	„	nichts
37	„ „	„	„
38	„ „	„	„
39	„ „	„	„
40	19 Jahre	Grübchen	Rinne
41	„ „	„	„
42	„ „	„	„
43	„ „	nichts	nichts

Wir finden demnach unter 43 Schädeln aus der Periode zwischen dem vierzehnten und neunzehnten Lebensjahre das Grübchen in 26 Fällen, die Rinne in 17 Fällen, Rinne und Grübchen combinirt 13 mal.

Nach dem zwanzigsten Lebensjahre wird das Auftreten von Grübchen und Rinnen hinter den Weisheitszähnen seltener, insbesondere das Grübchen im Unterkiefer kommt nicht mehr so häufig zur Beobachtung, was wohl darauf hinweist, dass die mit der Ausbildung des Alveolarfortsatzes parallel laufende Knochenanlagerung das Grübchen zum Verschwinden bringt. Unter 300 Schädeln von Erwachsenen finde ich nur mehr in 5 Fällen (Grübchen im Unterkiefer, Rinnen im Oberkiefer) die rudimentäre Alveole für den vierten Molar ähnlich gebildet wie in der Jugend. Dagegen tritt häufig hinter dem dritten Molaris eine der Grösse und Tiefe nach variirende, ihrem Contour nach dreieckige Delle auf (ähnlich wie die auf Taf. II, Fig. 16 und 18 abgebildeten), deren Basis hinter dem Weisheitszahn, deren Spitzen gegen den aufsteigenden Kieferast gerichtet ist. Am Oberkiefer liegt die

analoge Vertiefung als Rinne an dem Knochenwulst am hinteren Ende des Alveolarfortsatzes und zieht sich mehr oder minder weit gegen den Tuber empor.

Unter 300 Schädeln von Erwachsenen finde ich:

Die Delle im Unterkiefer 44mal,

die Delle im Unterkiefer combinirt mit Rinnenbildung am Oberkiefer 25mal,

die Rinne am Oberkiefer allein zweimal,

eine tiefe Delle am Oberkiefer einmal, wobei nur auf die gut entwickelten Fälle Rücksicht genommen wurde.

Nach dem Vorhergegangenen zeigt sich eine vollständige Analogie in der Bildung der Alveole des zweiten und des dritten Molaris mit dem Grübchen (beziehungsweise der Rinne im Oberkiefer) hinter dem Weisheitszahne, und es darf daher wohl mit einigem Grund das Grübchen (beziehungsweise die Rinne) als der Versuch gedeutet werden, die Alveole für einen vierten Molar anzulegen.

Über das epitheliale Rudiment des Weisheitszahnes.

Den directen Beweis, dass der Epithelkörper hinter dem dritten Molar wirklich dem rudimentären Schmelzorgane eines vierten Mahlzahnes entspricht, konnte ich nicht erbringen, obwohl Mehreres und insbesondere die Alveolenbildung des bezeichneten Rudimentes für meine Annahme spricht. Es war daher nothwendig, sich nach weiteren indirecten Beweisen umzusehen, und einen solchen glaube ich in dem Verhalten des Weisheitszahnes gefunden zu haben.

Bekanntlich variirt der dritte Molar ganz ausserordentlich. Ich möchte auf diese allbekannte Thatsache nicht des Näheren eingehen, sondern bloss hervorheben, dass es zwischen der vollen Ausbildung des Weisheitszahnes zu einem typisch geformten kräftigen, mehrwurzeligen Molar und dem Vorkommen eines kleinen, konischen Zwergzähnchens (Embolus) an seiner Stelle, der nicht im Entferntesten mehr einem Mahlzahne gleicht, eine grosse Reihe von Übergangsformen gibt. Je mehr der dritte Molaris verkümmert, desto atypischer wird seine Form. Auch schmelzlose Zahnstücke pflegen im Bereiche des Weisheitszahnes vorzukommen, und ich will es nicht unterlassen, einen der

schönsten hierher gehörigen Fälle zu erwähnen, der unserer anatomischen Sammlung von weiland Prof. W. Gruber geschenkt wurde (Taf. II, Fig. 19). Es handelt sich um den Schädel eines erwachsenen Mannes; der Unterkiefer fehlt. Rechterseits finden sich nur zwei Mahlzähne; der erste ist vier-, der zweite zweihöckerig. Linkerseits ist der erste Molar ausgefallen, der zweite trägt drei Höcker. Der Weisheitszahn fehlt auf beiden Seiten. Hinter dem zweiten Molar ist ein 13, beziehungsweise 15 *mm* langes Stück des Alveolarfortsatzes zahnlos. Das schmelzlose Zahnstück findet sich auf der rechten Seite. Dasselbe ist von beträchtlicher Grösse (23 *mm* lang), hantelartig geformt. Es liegt vertical im Alveolarfortsatze und an der Tuberositas maxillaris; sein dünneres unteres Ende ist mit der hinteren Wurzel des zweiten Mahlzahnes fest verwachsen; sein dickeres Ende sieht nach oben und ist 10 *mm* lang und 8 *mm* breit. Das schmelzlose Zahnstück, welches offenbar aus dem Schmelzkeime des Weisheitszahnes hervorgegangen war, scheint nach dem Aussehen des Präparates zu urtheilen, grösstentheils in Knochen gehüllt gewesen zu sein.

Bekannt ist ferner, dass der Weisheitszahn in vielen Fällen überhaupt nicht mehr zur Entwicklung gelangt, und man stellt sich hiebei vor, dass der Zahn im Keime zu Grunde gegangen, dass es überhaupt nicht mehr zur Anlage eines Schmelzkeimes gekommen sei. Dieser Art von Fällen habe ich nun meine Aufmerksamkeit zugewendet. An ihnen sollte sich die Richtigkeit der über den vermeintlichen vierten Mahlzahn aufgestellten Hypothese erweisen, indem ich von der Anschauung ausging, dass die Formen, unter welchen der rudimentäre vierte Molar auftritt, sich auch in jenen Fällen finden lassen müssten, in welchen die Entwickelung des Weisheitszahnes unterbleibt. Es müssten sich, der Analogie nach zu schliessen, Zahnfleischfortsätze und Leisten mit oder ohne Epithelkörper und dieselbe Art der Alveolenbildung auch an Stelle des Weisheitszahnes finden. Es war bei dem grossen Materiale unseres anatomischen Institutes nicht schwer, im Laufe des verflossenen Jahres Fälle von Mangel des dritten Molars zu finden, und ich erwähne im vorhinein, dass diese Untersuchung meine Annahme glänzend bestätigte.

Die beobachteten Fälle sind folgende:

Fall 1. Kind, 7 Jahre alt. Dritter Molar fehlt. Unterkiefer. Hinter der Alveole des dritten bleibenden Mahlzahnes findet sich eine grubige Vertiefung, in welcher das kaum hanfkorngrosse Säckchen des dritten Molars eingebettet ist. Dieses Säckchen setzt sich seiner ganzen Ausdehnung nach aus einem feinfaserigen und zellenreichen Gewebe zusammen und enthält keine Spur eines Schmelzorganes, nicht einmal rudimentäre Epithelzellen.

Oberkiefer. Hinter der Alveole des zweiten Molars ist der Alveolarfortsatz in eine Rinne eingegraben, in die sich eine dicke Zahnfleischleiste einsenkt. In dieser Leiste findet sich ein strangförmiges Epithelgebilde, das bis an die periostale Schichte heranreicht und sich hier etwas verbreitert. An diesem breiteren Abschnitte ist eine äussere Zellschichte dunkler tingirt, während die inneren Epithelschichten eine concentrische Schichtung zeigen.

Fall 2. Kind, 8 Jahre alt. Dritter Molar fehlt. Unterkiefer. Erster Mahlzahn ganz durchgebrochen. Zweiter Molar gross, aber noch im Kiefer steckend. Vom hinteren Rande der Alveole des zweiten Mahlzahnes setzt sich eine 3 *mm* lange und 1—2 *mm* breite Rinne nach hinten am Alveolarfortsatz fort, die zu einer schräg in den Kiefer geführten trichterförmigen Nische führt, welche die rudimentäre Alveole des Weisheitszahnes repräsentirt. In der Alveole steckt ein langer zellen- und gefässreicher Bindegewebsfortsatz (Taf. II, Fig. 21 *f*), dem sich auf einer Seite noch ein zweiter kleiner Fortsatz anschliesst, der in einer kleinen Nebenbucht der trichterförmigen Alveole steckt. Der längere Fortsatz enthält kein Zahnstückchen, wohl aber epitheliale Massen, während der zweite kürzere Fortsatz rein bindegewebig ist. Der Epithelkörper des Zahnfleischfortsatzes an Stelle des Weisheitszahnes ist verzweigt, zottig und deutlich aus einer dunkler gefärbten äusseren und einer lichter gefärbten inneren, mit Epithelperlen besetzten Schichte versehen (Taf. II, Fig. 22). Die über diesem Fortsatze befindliche Schleimhautpartie enthält in ihren tieferen Theilen netzartig verflochtene Epithelstränge mit stellenweise knotig verdickten Partien (Epithellamelle, Taf. II, Fig. 21 *l*).

Oberkiefer. Keine Spur eines dritten Molars. Hinter der Alveole desselben besitzt der Alveolarfortsatz eine an der Tuberositas maxillaris sich emporziehende, beinahe 1 *cm* lange Rinne. In derselben lagert eine dicke Leiste des Zahnfleisches, die eine netzartig verzweigte Epithellamelle einschliesst. Dieselbe ist am medialen und distalen Ende verdickt.

Der Epithelkörper zeigt sich in dieser Leiste so mächtig, dass er schon mit freiem Auge wahrgenommen werden kann. Im besten Falle könnte dieser Körper als rudimentärer Schmelzkeim des Weisheitszahnes aufgefasst werden.

Fall 3. Kind, 11 Jahre alt. Beide Weisheitszähne des Unterkiefers sind nicht zur Entwicklung gekommen. An ihrer Stelle findet sich jederseits ein in einem Grübchen des Alveolarfortsatzes steckender Zahnfleischfortsatz. Dieser ist derart zellenreich, dass die Zellen ähnlich wie im adenoiden Gewebe das Stroma verdecken und enthält nur mehr auf einer Seite Reste von Epithelien.

Fall 4. Kind, 13 Jahre alt. Weisheitszahn fehlt. Unterkiefer. Die übrigen bleibenden Zähne sind durchgebrochen, die zwei Mahlzähne jeder Seite kräftig gebaut. Hinter dem zweiten Molar findet sich rechterseits eine am Alveolenrande breit beginnende, nach hinten sich zuspitzende, den Contouren nach dreieckige, seichte Delle. Links dasselbe, nur vertieft sich die Delle zu einer grübchenartigen Alveole.

In der Delle des Unterkiefers befindet sich eine breite Schleimhautleiste, die auf einer Seite, entsprechend der rudimentären Alveole des Weisheitszahnes, einen bindegewebigen Fortsatz führt, der das Grübchen ausfüllt. In die oberflächlichen Partien der Leiste sind noch Reste der Epithellamelle (Taf. II, Fig. 20 *L*) eingetragen, dagegen ist der im Grübchen steckende Fortsatz frei von Epithelien.

Oberkiefer. Zahnfortsatz typisch, normal. Der Weisheitszahn ist beiderseits sehr klein, noch im Kiefer steckend. Die übrigen bleibenden Zähne sind durchgebrochen.

Fall 5. Kind, 14 Jahre alt. Weisheitszahn fehlt. Sämmtliche bleibende Zähne durchgebrochen, kräftig gebaut und regelmässig. Unterkiefer. Rechts, hinter dem zweiten Molar ist eine ziemlich tiefe, mit dreieckiger Contour versehene, nach hinten

spitz zulaufende Delle in den Alveolarfortsatz gegraben (Taf. II. Fig. 18 a^3). Links dasselbe, nur läuft die Delle in eine kleine grubige Alveole aus. Die Delle enthält eine Schleimhautleiste, die sich linkerseits in einen Fortsatz verlängert, der sich in die grubige Vertiefung einsenkt. Weder die Leiste noch der Fortsatz enthalten deutlich ausgeprägte Epithelzellen. Es sind wohl vereinzelte geschrumpfte Stellen zu sehen, über deren Provenienz jedoch es kaum mehr möglich ist, ein Urtheil abzugeben.

Oberkiefer. An Stelle der Alveole des Weisheitszahnes zieht gegen die Tuberositas maxillaris eine 7—8 *mm* lange und 2 *mm* breite, ziemlich tiefe Rinne empor, in welche sich eine dicke Zahnfleischleiste einbettet. Diese Leiste ist dichter gefügt und zellenreicher als der Bindegewebssitz der Schleimhaut und enthält einen gewundenen, höchst rudimentären Epithelstrang ohne Endanschwellung, der die ganze Tiefe der Leiste einnimmt Die Zellen des Stranges sind klein und färben sich intensiv.

Fall 6. 18 Jahre. Unterkiefer. Der Weisheitszahn fehlt. An seiner Stelle findet sich auf jeder Seite ein Grübchen, welches ein rundliches, stecknadelkopfgrosses, ein Zahnsäckchen vortäuschendes Weichgebilde beherbergt. Letzteres ist frei von Epithelien, ähnlich der Schleimhautleiste, welche in einer tiefen Delle hinter dem Grübchen steckt.

Bei der Untersuchung unserer Schädelsammlung habe ich unter 16 Schädeln im Alter von 10—13 Jahren fünf mit rudimentärer Bildung der Alveole der Weisheitszähne gefunden. Diese Fälle stellen sich in folgender Weise dar:

Zahl	Alter	3. Molar	Unterkiefer	3. Molar	Oberkiefer
1	12	fehlt	Grübchen	3. Molar vorhanden	—
2	13	„	„	3. Molar fehlt nur rechts, links als Weichgebilde vorhanden	Rinne rechts
3	12—13	fehlt rechts unten	Delle mit Grübchen	—	—
4	14	fehlt	Grübchen	fehlt	Rinne
5	15	„	„	„	„

Beim Resumé des in den Beschreibungen Enthaltenen wird man wohl überrascht sein von der Analogie, die zwischen dem epithelialen Rudimente des Weisheitszahnes und dem des hypothetischen vierten Molars besteht. Wir finden hier wie dort Zahnfleischleisten und Zahnfleischfortsätze, die Epithel enthalten oder frei von solchen sind. Die Epithelmassen zeigen sich mehr oder minder rudimentär und in keinem Falle fand sich ein intactes Schmelzorgan, selbst im ersten Falle nicht, wo sich noch ein einem Zahnsäckchen ähnliches Gebilde an Stelle des Weisheitszahnes vorfand. Die Analogie der Bildungen in beiden Fällen ist eine so weitgehende, dass der Rückschluss von dem Verhalten des dritten Molars auf die Epithelformationen hinter demselben sich von selbst aufdrängt. Wenn wir sehen, dass der Weisheitszahn im höchsten Grade seiner Reduction Bildungen aufweist, die denen des vermeintlichen vierten Molars völlig gleichen, so wird es wohl sehr wahrscheinlich, dass es sich in beiden Fällen um gleiche Processe handelt. Sowie wir es hinsichtlich des Epithelkörpers an Stelle des Weisheitszahnes zweifelsohne mit den äusserst herabgekommenen Resten dieses Zahnes zu thun haben, so ist es mehr als wahrscheinlich, dass die Epithelbildungen im Zahnfleischwulst hinter dem dritten Molar das äusserst herabgekommene Rudiment eines überzähligen vierten Mahlzahnes vorstellen. Abgesehen von den bereits vorgebrachten Beweismitteln spricht die Form der rudimentären Alveolen in beiden Fällen, ferner auch die Häufigkeit des Vorkommens für unsere Anschauung. Die Epithelialeinlagerungen im Zahnfleischwulste hinter dem Weisheitszahne treten nämlich viel häufiger auf als überzählige Zähne im Allgemeinen.

Epithelkörper im Zahnfleische hinter den Mahlzähnen bei Thieren.

Die Thatsache, dass im Zahnfleischwulst hinter dem Weisheitszahne epitheliale Einlagerungen auftreten, die oft in eigenthümlichen Verlängerungen der Schleimhaut lagern und zu rudimentärer Alveolenbildung Anlass geben, lässt sich auch bei Thieren constatiren. Aus Mangel an geeignetem Material war es mir nicht möglich, die Untersuchung in gewünschter Weise auszudehnen; so viel aber kann ich jetzt schon sagen, dass bei

jenen Thieren, bei welchen supernumeräre Mahlzähne vorzukommen pflegen, auch epitheliale Massen hinter dem distalen Mahlzahne zu finden sind. Für den Affen konnte sichergestellt werden, dass zuweilen am macerirten Kiefer ähnliche rudimentäre Alveolen sich bilden wie beim Menschen. So fand ich an den Unterkiefer-Alveolarfortsätzen eines *Cercopithecus griseoviridis* und eines *Cynocephalus Anubis* hinter dem dritten Molar rudimentäre trichterförmige Alveolen, die den beim Menschen vorkommenden sehr ähnlich waren. Auch einen Zahnfleischfortsatz konnte ich in einem Falle an dem Unterkiefer eines *Cercopithecus* präpariren, doch enthielt derselbe keine Epithelien. Nach diesem Befund ist gar nicht daran zu zweifeln, dass eine extensivere Untersuchung ähnliche Bildungen wie die beim Menschen auftretenden entdecken lassen wird.

Ein ganz positives Resultat ergab hinsichtlich der in Rede stehenden Epithelkörper die Untersuchung des Hundegebisses. Die typische Formel dieses Gebisses lautet bekanntlich:

$$i\,\frac{3}{3},\quad c\,\frac{1}{1},\quad prm\,\frac{4}{4},\quad m\,\frac{2}{3},$$ [1]

nicht selten aber erscheint ein supernumerärer Mahlzahn im Oberkiefer oder im Unterkiefer und die Zahnformel lautet nun:

$$i\,\frac{3}{3},\quad c\,\frac{1}{1},\quad prm\,\frac{4}{4},\quad m\,\frac{3}{3}\ \text{oder}\ m\,\frac{3}{4}$$

(Taf. II, Fig. 25 und 26).

Häufiger als die Überzahl wird die Unterzahl der Mahlzähne beobachtet und die Zahnformel lautet diesfalls:

$$i\,\frac{3}{3},\quad c\,\frac{1}{1},\quad prm\,\frac{4}{4},\quad m\,\frac{1}{3}\ \text{bez. 2.}$$

Aus diesen Gründen schien mir das Hundegebiss ein geeignetes Object zur Untersuchung der Wechselbeziehung zwischen rudimentären Zähnen und stellvertretenden Epithelkörpern zu

[1] Ch. Toms gibt dagegen nachstehende Formel an: $i\,\frac{3}{3}$, $c\,\frac{1}{1}$, $prm\,\frac{3}{4}$, $m\,\frac{3}{3}$, indem er den oberen Reisszahn zu den Molaren zählt.

sein, und ich habe mich in dieser Annahme nicht getäuscht. Solche Epithelkörper wurden beim Hunde in mehreren Fällen gefunden und ich will nachstehend die Beschreibung eines speciellen Falles geben, da dieser auch wegen des Schleimhautverhaltens an Stelle des fehlenden dritten unteren Mahlzahnes besonders lehrreich ist.

Es ergab sich an einem ausgewachsenen Hunde mit der Zahnformel:

$$i\frac{3}{3},\quad c\frac{1}{1},\quad prm\frac{4}{3},\quad m\frac{2}{2},$$

dem also im Unterkiefer der dritte Molaris fehlte, folgender Befund: An Stelle des fehlenden dritten Mahlzahnes im Unterkiefer waren in dem Zahnfleische (hinter dem zweiten Mahlzahn) Epithelstränge enthalten, die sich bis nahe an die periostale Zahnfleischschichte erstreckten. Einzelne Stellen des Stranges sind bereits stark reducirt und die gesammte epitheliale Masse hinterlässt den Eindruck einer vielfach gitterartig durchbrochenen Epithellamelle.

Im Oberkiefer, wo die Zahl der Zähne typisch ist, fanden sich in der Schleimhaut hinter dem dritten Molar gleichfalls epitheliale Massen, nur mit dem Unterschiede, dass die zunächst dem Perioste gelagerten Antheile des Epithelkörpers eine reichliche Verzweigung zeigten (Taf. II, Fig. 23).

Wir haben es daher in diesem Falle insoferne mit einer glücklichen Combination von Bildungen zu thun, als einerseits an Stelle eines fehlenden dritten Mahlzahnes und anderseits hinter einem Zahne dieser Gattung, gerade an der Stelle, wo zuweilen überzählige Zähne vorkommen, sich epitheliale Einlagerungen finden.

Taf. II, Fig. 24 findet sich das rudimentäre Epithelkörperchen eines anderen Hundes abgebildet, welches hinsichtlich seiner Grösse besonders ausgezeichnet ist.

Über das Vorkommen eines vierten Mahlzahnes.

Das Auftreten eines vierten Mahlzahnes beim Menschen und bei den Thieren ist schon oft beobachtet worden und es erscheint

dasselbe bei Rücksichtnahme auf die geschilderten rudimentären Bildungen in einem anderen Lichte als bisher. Bei dem Interesse, welches dem Auftreten eines überzähligen Mahlzahnes zukommt, will ich es nicht unterlassen, über die bisherigen Erfahrungen zu berichten.

Der Gebisstypus beim Menschen und bei den Thieren ist bekanntlich ein veränderlicher und die am meisten auffallenden Veränderungen bestehen in einer Vermehrung oder Verminderung der Zähne. Die überzähligen Zähne sind normal geformt oder rudimentär, und rudimentäre functionslose Zähne, als typische Zahnindividualitäten des Gebisses, treten bei vielen Thieren so häufig auf, dass eine Reduction des Gebisses im Laufe der genealogischen Entwickelung sehr plausibel erscheint. „Die Verminderung von Zähnen", schreibt R. Hensel,[1] „weist auf die zukünftige Geschichte der Species hin, während die Vermehrung der Zahl der Zähne, die wohl immer atavistisch aufzufassen ist, eine Reproduction aus der vergangenen Geschichte der Species repräsentirt. Bei den wilden Thieren sollen solche Rückschläge, die sich fast nur bei den Haussäugethieren finden, selten vorkommen. Neben der Domestication fördert auch nahe Verwandtschaft Rückschläge.

Die Thatsache, dass bei den Hausthieren überzählige Zähne weit häufiger vorkommen als bei den verwandten wilden Arten, ist höchst wichtig und die Domestication verhält sich ungefähr zu dem Charakter einer wilden Species wie die Vererbungskraft eines racelosen Hausthieres zu derjenigen einer constanten Race. Wenn einem Individuum constanter Race etwas Blut einer zweiten, ebenso constanten Race beigemengt ist, so wird dieses Blut bei einer Paarung mit einer Race von gleicher Constanz vielleicht niemals zur Äusserung kommen, wohl aber bei der Paarung mit einem racelosen Individuum." (R. Hensel.)

Auf den Menschen lässt sich das Gesagte nicht recht anwenden, vorausgesetzt die Richtigkeit der Angabe, dass bei den weniger gekreuzten uncultivirten Racen Rückschläge im Bereiche der Molaren häufiger auftreten sollen als beim Culturmenschen —

[1] Morph. Jahrb., Bd. V: Über Homologien und Varietäten in den Zahnformation einiger Säugethiere.

Was nun speciell den Rückschlag in der Gattung der Mahlzähne anlangt, in deren Reihe vier Molaren das Maximum repräsentiren, welches ein Säugethier erreicht, so wurden diese Verhältnisse am genauesten bei den Caniden studirt, bei deren domesticirten Vertretern Rückschläge viel häufiger auftreten als beim Fuchs und dem Wolf.

R. Hensel findet unter 345 Hundeschädeln

den vierten Molar

auf beiden Seiten .... 6 mal,
nur auf einer Seite .... 8 mal,

den dritten Molar

auf beiden Seiten .... 3 mal,
nur auf einer Seite .... 9 mal.

„Die Racen, welche überzählige Molaren haben, sind meistens grössere. Es kommen unter ihnen vor: der Hühnerhund, der Pudel, Bulldogg, Neufundländer, Däne, Schäferhund, Windhund und eine Anzahl raceloser Individuen“ (Hensel). Die Verminderung der Mahlzähne betrifft dagegen fast durchgehends kleine und kleinste Racen: „Spitze (sogenannte Isländer), Wachtelhunde, Affenpintscher u. s. w. liefern das grösste Contingent“ (Hensel).

In derselben Weise spricht sich Th. Kitt[1] aus. Er schreibt: „Während die grossen Racen der Hunde ähnlich ihren wilden Verwandten, die volle typische Bezahnung tragen, sind die kleineren Culturracen (Wachtelhunde, Bologneser, Rattenfänger) durch den Mangel des letzten Mahlzahnes im Unterkiefer ausgezeichnet.“

Nehring[2] dagegen bringt die in Rede stehenden Gebissvarietäten des Hundes mit der Schädelform in Beziehung und will beobachtet haben, dass bei dolichokephalen Hunden eine Tendenz zur Vermehrung, bei den brachykephalen eine Tendenz zur Verminderung der Zähne vorherrscht.

Ausser beim Hunde wurde das Auftreten eines überzähligen Mahlzahnes beobachtet beim Pferd, beim Schaf und beim Lama.

---

[1] Odontol. Notiz., Deutsche Zeitschrift für Thiermedicin, Bd. 9.

[2] W. Ellenbogen und H. Baum, Anatomie des Hundes, Berlin 1891.

Beim Pferd fand sich in einem Falle in jedem Unterkiefer, in einem zweiten Falle in beiden Oberkiefern und im linken Unterkiefer ein vierter Molar (Hensel). Beim Lama hat Rütimeyer im Unterkiefer einen vierten Mahlzahn gesehen, während sich im Oberkiefer hinter dem dritten Molar nur eine kleine Alveole für einen überzähligen Zahn vorfand.

Bei den Affen wurde ein überzähliger vierter Mahlzahn wiederholt gefunden. So bei *Ateles pentadactylus* in jedem Kiefer der linken Seite und im linken Kiefer eines anderen *Ateles*; bei *Cebus robnitus* in jedem Oberkiefer. Ferner bei einem Gorilla im rechten Oberkiefer (Magitot).[1]

Im rechten Oberkiefer und in beiden Unterkieferhälften eines Gorilla hat Gervais vier Molares angetroffen.

Ch. Aeby (Jahresbericht über Fortschritte der Anat. und Physiol., 1880) beschreibt einen überzähligen Mahlzahn in der rechten Unterkieferhälfte eines alten Gorillaweibchens. Derselbe ist kleiner und niedriger als sein Nachbar und macht ganz den Eindruck eines eben durchbrechenden Zahnes, während der Rest des Gebisses bereits eine starke Abnutzung erfahren hat.

Hensel fand bei einem Gorilla in jedem Oberkiefer vier Mahlzähne. Dasselbe sah Bischoff,[2] der auch über zwei Chimpanseschädel mit sechs Backenzähnen berichtet. Es handelte sich in einem dieser Fälle um den Schädel eines erwachsenen Weibchens. Das Gebiss war kräftig entwickelt und enthielt auf beiden Seiten des Unterkiefers sechs Backenzähne. Im Oberkiefer fand sich keine Spur eines solchen überzähligen Zahnes. Es liegt hier offenbar ein Fall eines vierten Mahlzahnes vor, da Bischoff ausdrücklich sagt, es sei ein sechster hinterer Backenzahn vorhanden. Der Zahn ist schwach und abortiv, noch mehr als dies der Weisheitszahn des Menschen zu sein pflegt. Er gleicht nur einem Zahnstift, hat eine kleine, runde, etwas abgesetzte Krone und eine einzige, an ihrem unteren Ende etwas hakenförmig umgebogene Wurzel und sitzt nur lose in seiner Alveole. Er ist mit seiner Wurzel nur 15 *mm* lang. Doch war die Krone

---

[1] Hensel, l. c.

[2] Über die Verschiedenheit in der Schädelbildung des Gorilla, Chimpanse und Orang. Sitzungsber. der königl. bayer. Akad. der Wissensch. 1867, Bd. I.

vollkommen frei und durchgebrochen und steht in einer Ebene mit der Krone des fünften Backenzahnes. . . . . „Es scheint also“ — so schliesst Bischoff seine Beschreibung — „als Thatsache festzustehen, dass bei den drei Arten menschenähnlichster Affen der alten Welt ein sechster Backenzahn nicht so sehr selten vorkommt, wenn man die im Ganzen doch immer nur sehr geringe Anzahl von Schädeln dieser Thiere berücksichtigt, welche bisher beobachtet und beschrieben wurden.“ Es soll dies die Verschiedenheit zwischen dem Menschen und den Antropomorphen vergrössern, bei dem doch nur höchst selten die Varietät von sechs Backenzähnen beobachtet wurde.

Über den vierten Mahlzahn beim Orang verdanken wir genaue Angaben einer Untersuchung von Brühl.[1]

Brühl fand unter 11 Orangköpfen dreimal ein Plus von Mahlzähnen.

Die Fälle sind:

Fall 1. Ein Orangkopf besitzt am Unterkiefer auf jeder Seite sechs Backenzähne, während für den Oberkiefer die Zahnformel typisch ist. Die überzähligen oder sechsten Backenzähne sind bedeutend kleiner als die vor ihnen stehenden fünf. Ihre Kaufläche ist dreieckig, ein Winkel nach innen und zwei nach aussen gekehrt (offenbar drei Höcker, zwei buccale und ein lingualer).

Fall 2. Auf der rechten Seite des Oberkiefers eines zweiten Orangkopfes findet sich eine sechste Backenzahnzelle; der Zahn selbst ist, wie die meisten anderen Backenzähne dieser Seite, ausgefallen. Links, wo alle Backenzähne erhalten sind, ist auch keine Spur einer sechsten Zahnzelle. Die sechste Zahnzelle der rechten Oberkieferhälfte bildet das hinterste Fach des Kiefers und ist einfach kegelförmig.

Fall 3. Das linke Oberkieferbein eines dritten Orangschädels trägt eine überzählige, sechste Backenzahnzelle. Der Zahn selbst ist ausgefallen und befand sich als letzter, hinterster in der Reihe. Auch dieser Zahn war, seiner Zelle nach zu urtheilen, stark verkümmert.

---

[1] C. B. Brühl, Zur Kenntniss des Orangkopfes und der Orangarten. Wien, 1856.

Aus den Angaben Brühl's geht überdies hervor, dass schon Mayer einen Fall mit vier Mahlzähnen an einem Orangschädel beobachtete, doch hat es der Autor unterlassen, nähere Angaben zu machen.[1]

Hieher gehören ferner zwei Fälle aus dem Museum zu Dresden, über welche A. B. Meyer[2] berichtet hat.

Endlich erwähne ich noch die Bemerkung G. Giebel's,[3] dass beim Gorilla abnormalerweise ein sechster cylindrischer Backenzahn vorkommt, der auch schon beim Orang-Utan und *Ateles pentadactylus* gefunden wurde, und dass ähnliche überzählige Molaren auch beim Tiger, bei Hunden, beim Iltis, bei *Hyrax* u. A. auftreten, und zwar in ganz normaler Weise und Stellung.

Alles zusammengefasst lässt sich nicht leugnen, dass das Auftreten eines vierten Mahlzahnes bei den Affen und namentlich bei den Anthropomorphen häufig ist.

Auch beim Menschen ist das Vorkommen eines überzähligen Mahlzahnes wiederholt constatirt worden. Ausführliche einschlägige Literaturangaben enthält die vorhin citirte Schrift von R. Hensel und eine Monographie von Busch,[4] welchen ich nachstehende Daten entnehme: Magitot bildet den Schädel eines Kalmücken ab mit vier Mahlzähnen auf beiden Seiten des Oberkiefers; der Unterkiefer fehlte. In einem anderen Falle, betreffend den Schädel eines Negers, fand Magitot auf beiden Seiten oben und unten vierte Molaren, die kleiner sind als die übrigen normalen Mahlzähne. Harrison (Transact. of the odont. Soc. I. ser., vol. III) beschreibt bei einem Irländer auf der rechten Seite des Oberkiefers einen vierten Mahlzahn von voller Grösse und typischer Form. Sechs hieher gehörige Fälle hat ferner Mummery (ibidem, new ser., vol. II) publicirt. Im ersten Falle

---

[1] Brühl führt auch einen Fall von Minderzahl der Backenzähne an einem Orangkopfe an. Ein erwachsener Orang zeigt auf einer Seite des Oberkiefers nur vier Backenzähne.

[2] Mittheil. aus dem königl. zool. Mus. zu Dresden, 1878 u. 1881.

[3] G. Bronn's Classen und Ordnungen des Thierreiches, Bd. VI Abth. V.

[4] Die Überzahl u. Unterzahl in den Zähnen des menschl. Gebisses etc. Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilkunde, Leipzig, 1886.

findet sich auf jeder Seite des Oberkiefers regelmässig in den Zahnbogen eingefügt ein vierter gut ausgebildeter Molar. Dasselbe zeigt sich auch im zweiten Falle, nur ist der überzählige Zahn leicht nach der Wangenseite geneigt. Im dritten Falle steckt ein vollkommen vorgebildeter vierter Molar in der linken Hälfte des Oberkiefers. In den übrigen drei Fällen waren die überzähligen Zähne verkümmert. Dieses Resultat erhält der genannte Autor aus der Untersuchung von 268 Schädeln aus Afrika, von welchen 236 Eingeborenen der Westküste und 32 Eingeborenen der Ostküste angehört haben. Es hat im Übrigen schon Th. Sömmering[1] darauf hingewiesen, dass ein vierter Molar beim Neger verhältnissmässig häufig erscheint.

Eine grössere Anzahl von überzähligen Molaren hat Busch selbst nach Beobachtungen in vivo und nach Gypsabgüssen beschrieben. Unter 84 Fällen von überzähligen Zähnen entfallen 10 auf die Gegend der Mahlzähne. Die wenigsten dieser überzähligen Zähne erreichen die Grösse eines normalen Molaris und stehen auch nicht in der Reihe der übrigen, sondern erscheinen als Zwergzähne mit molarähnlicher Krone, welche zum grösseren Theile an der facialen, zum kleineren Theile an der lingualen Seite der normalen Mahlzähne hervorgetreten waren. Unter den 10 Fällen war kein einziger gut entwickelter und in der Reihe stehender überzähliger Molar, kein einziger typischer Fall vorhanden. Busch bestritt demnach anfänglich das Vorkommen eines typisch geformten vierten Molars, später aber überzeugte er sich eines Besseren und beschrieb folgende drei Fälle:

Fall 1. Ein überzähliger Molar in einem Oberkiefer.

Fall 2. Ein überzähliger Molar linkerseits in einem Unterkiefer.

Fall 3. Dieser Fall ist besonders interessant, weil nach der Extraction eines gut entwickelten Weisheitszahnes sich ein überzähliger Mahlzahn einstellte, der die typische Form seiner Gattung zeigte.

17 Fälle von überzähligen Mahlzähnen sind in dem Catalog of the Museum of the Odont. Soc. of Great Britain, 2. edit., 1882

---

[1] Über die körp. Versch. des Negers vom Europäer. Frankfurt und Mainz, 1785.

und im Suppl. Cat. 1884) enthalten. Die 17 Fälle vertheilen sich auf 148 Zahnanomalien. 14 Fälle betrafen den Oberkiefer (13mal einseitig, 1mal beiderseits), 3 Fälle den Unterkiefer (2mal beiderseits, 1mal einseitig). Auch für diese Fälle ist zu bemerken, dass nur bei einer kleinen Anzahl der überzählige Mahlzahn hinter dem Weisheitszahne stand.

Einen sehr ausführlich geschilderten hierher gehörigen Fall hat ferner C. Langer in den Mittheilungen der anthropologischen Gesellschaft in Wien veröffentlicht.[1] Es handelt sich hier um den Schädel eines Negers mit vier überzähligen Mahlzähnen und einem supernumerären Bicuspis. Langer's Fall unterscheidet sich von den bezeichneten dadurch, dass die überzähligen Zähne sowohl im Oberkiefer, wie im Unterkiefer auftreten. „Es finden sich nämlich an einem Negerschädel im Ganzen 37 Zähne, also fünf überzählige, davon sind vier regelmässig gebildete Mahlzähne, welche in richtiger Ordnung derart eingereiht sind, dass jederseits und in beiden Kiefern statt drei vier Mahlzähne vorkommen. Die letzten in der Reihe, die überzähligen sind kleiner als die vorderen normalen...... Der fünfte überzählige Zahn ist seiner Form und Lage nach ein Backenzahn und im linken Unterkiefer an der Innenfläche der dicht geschlossenen Zahnreihe entsprechend der Spalte zwischen den beiden normalen Backenzähnen eingefügt.“ Zu bedauern ist, dass genauere Angaben über Grösse, Form, Zahl der Höcker und Wurzeln der vierten Molaren fehlen.

Ich selbst kann die Anzahl der bisher beobachteten Fälle um vier neue bereichern. Diese sind:

1. Schädel eines Österreichers. Nationalität unbekannt. Zapfenzahn buccalwärts zwischen dem zweiten und dem dritten Molar des Oberkiefers auf einer Seite.

2. Afrikaneger. Dasselbe.

3. Schädel eines Österreichers. Beiderseits im Oberkiefer je ein vierter Mahlzahn, in der Reihe hinter dem Weisheitszahne stehend; seine Krone ist höckerig und etwas verkümmert.

[1] Abgebildet von C. Wedl, Pathologie der Zähne, S. 73, Fig. 29 und 30.

4. Afrikaneger (abgebildet auf Taf. II, Fig. 27 u. 28), etwa 19 Jahre alt. Die Synchondrosis spheno-occipitalis ist bis auf einige Reste an der unteren Fläche des Schädelgrundes geschwunden. Die 32 bleibenden Zähne typisch geformt und gereiht. Es sind drei überzählige Mahlzähne vorhanden, die sich regelmässig am hinteren Ende der Zahnreihe anschliessen. Im Unterkiefer ist der zweite Molar kleiner als seine beiden Nachbarn. Die unteren Mahlzähne sind mit Ausnahme des rechten zweiten, der nur vier Höcker trägt, fünfhöckerig, die oberen Mahlzähne typisch vierhöckerig.

Unterkiefer. Es findet sich auf jeder Seite hinter dem Weisheitszahn ein vierter Molar. Derselbe ist nicht durchgebrochen, aber seine Krone sichtbar, da die Alveole des Zahnes hinter dem Weisheitszahne eine ziemlich grosse Eingangsöffnung besitzt. Der überzählige Mahlzahn ist nicht ganz ausgebildet, da seine Wurzel kaum die Hälfte der normalen Länge erreicht hat. Die Krone besitzt nicht die typische Form und Gruppirung der Höcker, sondern es lagern sich um eine mehrfach verzweigte Kaufurche sechs kleine Höcker herum, die aber nicht von gleicher Grösse sind.

Oberkiefer. Rechterseits findet sich hinter dem Weisheitszahne am Wulste des Zahnfortsatzes eine Rinne. Linkerseits steckt in der Tuberositas maxillaris ein vierter Mahlzahn, dessen Alveolaröffnung noch nicht im Niveau der nachbarlichen Alveolen steht. Der überzählige Molar verhält sich der Form und Grösse nach dem des Unterkiefers ganz ähnlich.

Wir sehen demnach, dass bereits eine stattliche Reihe von Beobachtungen über das Vorkommen eines vierten Molars beim Menschen vorliegt und dass das menschliche Gebiss hinsichtlich der angeregten Frage sich nicht anders wie das Gebiss des Affen verhält. Die Statistik würde sich noch günstiger stellen, wenn die Zahnärzte ihre auf diese Zahnvarietät sich beziehenden Erfahrungen mittheilen würden; denn es dürfte kaum einen beschäftigten Zahnarzt geben, dem nicht ähnliche Fälle untergekommen wären.

Für das Vorkommen von überzähligen Zähnen hat man zwei Theorien aufgestellt: die eine rührt von Kollmann, die andere von Busch her. Kollmann gibt an, dass der Verbindungsstrang

welcher von der Spitze des Milchzahnes zum Zahnfleischepithel in die Höhe zieht und aus welchem sich der Keim für den secundären Zahn entwickelt, anstatt wie normalerweise nur an einem Punkte beim Menschen sehr häufig an mehreren Stellen epitheliale Seitenäste hervortreibt, welche er als Epithelsprossen bezeichnet. Diese kolbigen Seitenwülste des Verbindungsstranges sollen als überzählige Schmelzkeime an den Milchmahlzähnen regelmässig auftreten und unter günstigen Bedingungen die Bildung von überzähligen Zähnen einleiten. Dies soll auch an den Schneidezähnen vorkommen. Damit würde das häufige Vorkommen überzähliger Incisivi und Buccales sich erklären. Sternberg, der diese Angabe auch citirt, sagt: „Gar nicht in den Rahmen dieser Betrachtungen passt es, wenn wir vierte Molaren oder fünfte Schneidezähne beobachten, das erstere ist nicht allzu selten, das Vorkommen von fünf Schneidezähnen ... dürfte dagegen schon zu den grössten Seltenheiten gehören."

Busch lässt die verkümmerten, zapfenförmigen Zähne, die Emboli, aus abgespaltenen Keimen der typischen Zahnkeime entstehen, während er für die typisch normal entwickelten überzähligen Zähne, die offenbar aus einer vollkommenen Zahnanlage hervorgegangen sind, atavistische Rückschläge annimmt.

Der Rückschlag würde aber auf eine weit zurückreichende Form hinweisen; denn es ist unwahrscheinlich, dass das Primatengebiss je vier Mahlzähne getragen habe. Sichergestellt ist dies nur für die Vorfahren der Carnivoren, deren Stammbaum beweist, dass der Typus mit vier Molaren einst eine grössere Verbreitung besass als dies heute der Fall ist. Die ursprünglich vollständige Zahl der Molaren $\frac{4}{4}$, wie wir sie für die ältesten Carnivoren vorauszusetzen haben, ist eine grosse Seltenheit (*Otocyon*). Die Reduction derselben beginnt mit dem Ausfall der letzten Molaren im Oberkiefer (*Amphicyon*, die Stammform des Bären $i\,\frac{3}{3}$, $c\,\frac{1}{1}$, $prm\,\frac{4}{4}$, $m\,\frac{3}{4}$); dann folgt in gleicher Weise der Ausfall der gegenüberstehenden unteren Molaren (*Arctocyon* $i\,\frac{3}{3}$, $c\,\frac{1}{1}$, $prm\,\frac{4}{4}$, $m\,\frac{3}{3}$). Indem ferner der zweitletzte obere Molar hinwegfällt, reducirt sich das Gebiss bei den Ursiden und

Caniden auf: $i\frac{3}{3}$, $c\frac{1}{1}$, $prm\frac{4}{4}$, $m\frac{2}{3} = \frac{3}{3}, \frac{1}{1}, \frac{31}{41}, \frac{2}{2}$ (C. Claus).[1]

Bei Rücksichtnahme auf die eben citirten Thatsachen gewinnen die bei den Hunden hinter den dritten Molaren auftretenden epithelialen Rudimente ein erhöhtes Interesse; denn sie beweisen, dass der vierte, beziehungsweise der dritte Molar noch nicht erloschen ist.

[1] Lehrbuch der Zoologie, Wien, 1891.

Erklärung der Abbildungen.

Für alle Figuren giltige Bezeichnungen.

_S_ Zahnfleisch.
_e_ Epithel desselben.
_m_[1] erster Mahlzahn.
_m_[2] zweiter Mahlzahn.
_m_[3] dritter Mahlzahn.
_a_[1] Alveole des ersten Mahlzahnes.
_a_[2] „ „ zweiten Mahlzahnes.
_a_[3] „ „ dritten Mahlzahnes.
_a_[4] Nische, Rinne oder Grübchen für den rudimentären vierten Molaris.

Tafel I.

Fig. 1. Sagittalschnitt durch den hinter dem Weisheitszahn befindlichen Zahnfleischwulst des Unterkiefers eines Erwachsenen. Lupenvergrösserung. *F* Zahnfleischfortsatz mit einem grösseren Epithelkörper (*E*).

„ 2. Epithelkörper des in Fig. 1 abgebildeten Falles bei starker Vergrösserung. Obj. 7, Oc. 2.

„ 3. Derselbe Epithelkörper am Längsschnitt. Vergrösserung. Obj. 5, Oc. 2.

„ 4. Theile desselben Epithelkörpers mit eingeschlossenen, concentrisch geschichteten Epithelmassen. Vergrösserung. Obj. 7, Oc. 2.

„ 5. Unterkiefer (rechte Hälfte) eines ein Jahr alten Kindes. Die intraalveolare Rinne für den Keim des zweiten Mahlzahnes schneidet den hinteren Rand der Alveole des ersten Mahlzahnes ein.

„ 6. Linke Hälfte desselben Unterkiefers. Man sieht an der hinteren Alveolenwand (des ersten Molars) die Rinne für den Keim des zweiten Mahlzahnes, sowie auch den Einschnitt am hinteren Rande der Mutteralveole. Die intraalveolare Rinne grenzt sich durch ein schmales Knochenplättchen gegen den Canalis mandibularis ab, der unter dem Plättchen am Alveolenboden als Rinne nach vorne zieht.

„ 7. Unterkiefer (rechte Hälfte) eines ein Jahr alten Kindes, an welchem die kleine Alveole des zweiten Mahlzahnes (*a*[2]) schon oberflächlich liegt.

„ 8. Unterkiefer (linke Hälfte) eines $1^3/_4$ Jahre alten Kindes. Die Alveole des zweiten Mahlzahnes (*a*[2]) bildet ein Grübchen, welches durch eine Rinne mit der Alveole des ersten Mahlzahnes (*m*[1]) in Verbindung steht. *M* zweiter Milchmahlzahn.

Fig. 9. Unterkiefer (rechte Hälfte) eines 7—8 Jahre alten Kindes. Der Querschnitt ist durch die vordere Partie der Alveole des zweiten Mahlzahnes geführt. An der hinteren Wand derselben ist die rinnenförmige Vertiefung (a^3) für den Keim des Weisheitszahnes sichtbar, die oberflächlich den hinteren Rand der Alveole des zweiten Mahlzahnes einschneidet.

„ 10. Unterkiefer (rechte Hälfte) eines 7 Jahre alten Kindes. Die kleine Alveole des Weisheitszahnes (a^3) liegt bereits oberflächlich und communicirt vermittelst einer Rinne mit der Alveole des zweiten Mahlzahnes.

„ 11. Unterkiefer (rechte Hälfte) eines 10 Jahre alten Knaben. Der zweite und dritte Molar sind noch nicht durchgebrochen. Hinter dem Weisheitszahn (m^3) befindet sich die trichterförmige Alveole (a^4) für das Rudiment eines vierten Mahlzahnes.

„ 12. Unterkiefer (Stück der linken Hälfte) einer etwa 19 Jahre alten Person. Weisheitszahn noch nicht vollständig herausgetreten. Die Alveole desselben zeigt an ihrer hinteren Wand eine Rinne, die sich ganz ähnlich der in Fig. 9 abgebildeten verhält. Nur ist diese für den m^3, jene für das Rudiment eines vierten Mahlzahnes bestimmt.

„ 13. Unterkiefer (rechte Hälfte) eines Erwachsenen mit einer theils rinnen-, theils grübchenförmigen Vertiefung für einen Zahnfleischfortsatz.

„ 14. Oberkiefer (linksseitiger Alveolarfortsatz) eines 14 Jahre alten Knaben. Der Weisheitszahn ist wohl herabgerückt, aber noch nicht aus seiner Alveole herausgetreten. Hinter diesem Zahne zieht eine Rinne an der Tuberositas maxillaris empor, welche mit einem Grübchen abschliesst.

„ 15. Hinterer Antheil des linken oberen Alveolarfortsatzes eines Erwachsenen. Hinter dem Weisheitszahne (m^3) steigt am Wulste des Zahnfortsatzes eine Rinne (a^4) für eine Zahnfleischleiste empor.

Tafel II.

„ 16. Unterkiefer (rechte Hälfte) eines 10 Jahre alten Kindes. An Stelle des Weisheitszahnes ein Weichgebilde, für welches sich im Kiefer eine Delle (a^3), die mit einem Grübchen abschliesst, findet.

„ 17. Unterkiefer (linke Hälfte) eines 14 Jahre alten Kindes. Dasselbe.

„ 18. Unterkiefer (rechte Hälfte) eines 14 Jahre alten Kindes. Der Weisheitszahn fehlt. An seiner Stelle trug das Zahnfleisch eine breite dicke Leiste, für welche der Unterkiefer eine grosse, dreieckig begrenzte Delle (a^3) trägt.

„ 19. Rechter Oberkiefer eines Erwachsenen mit einem grossen schmelzlosen Zahnkörper im Bereiche des Weisheitszahnes.

„ 20. Längsschnitt. Zahnfleischleiste des Unterkiefers eines 13 Jahre alten Kindes. Lupenvergrösserung. Der Weisheitszahn ist nicht entwickelt. An seiner Stelle findet sich eine Epithel *(e)* enthaltende Schleimhautleiste (*L*).

Fig. 21. Längsschnitt durch den epithelhaltigen Zahnfleischfortsatz (*f*) des Unterkiefers eines 8 Jahre alten Kindes. Der Zahnfleischfortsatz befindet sich an Stelle des Weisheitszahnes, der nicht zur Entwickelung kam. Vom Epithelkörper des Zahnfleischfortsatzes ziehen sich Reste der Epithellamelle (*l*) gegen den zweiten Mahlzahn hin.

„ 22. Derselbe Fall. Der Epithelkörper des Zahnfleischfortsatzes bei stärkerer Vergrösserung. Obj. 5, Oc. 2.

„ 23. Zahnfleischwulst im Oberkiefer eines alten Hundes. Epitheliales Rudiment des vierten Mahlzahnes. Vergrösserung. Obj. 5, Oc. 2.

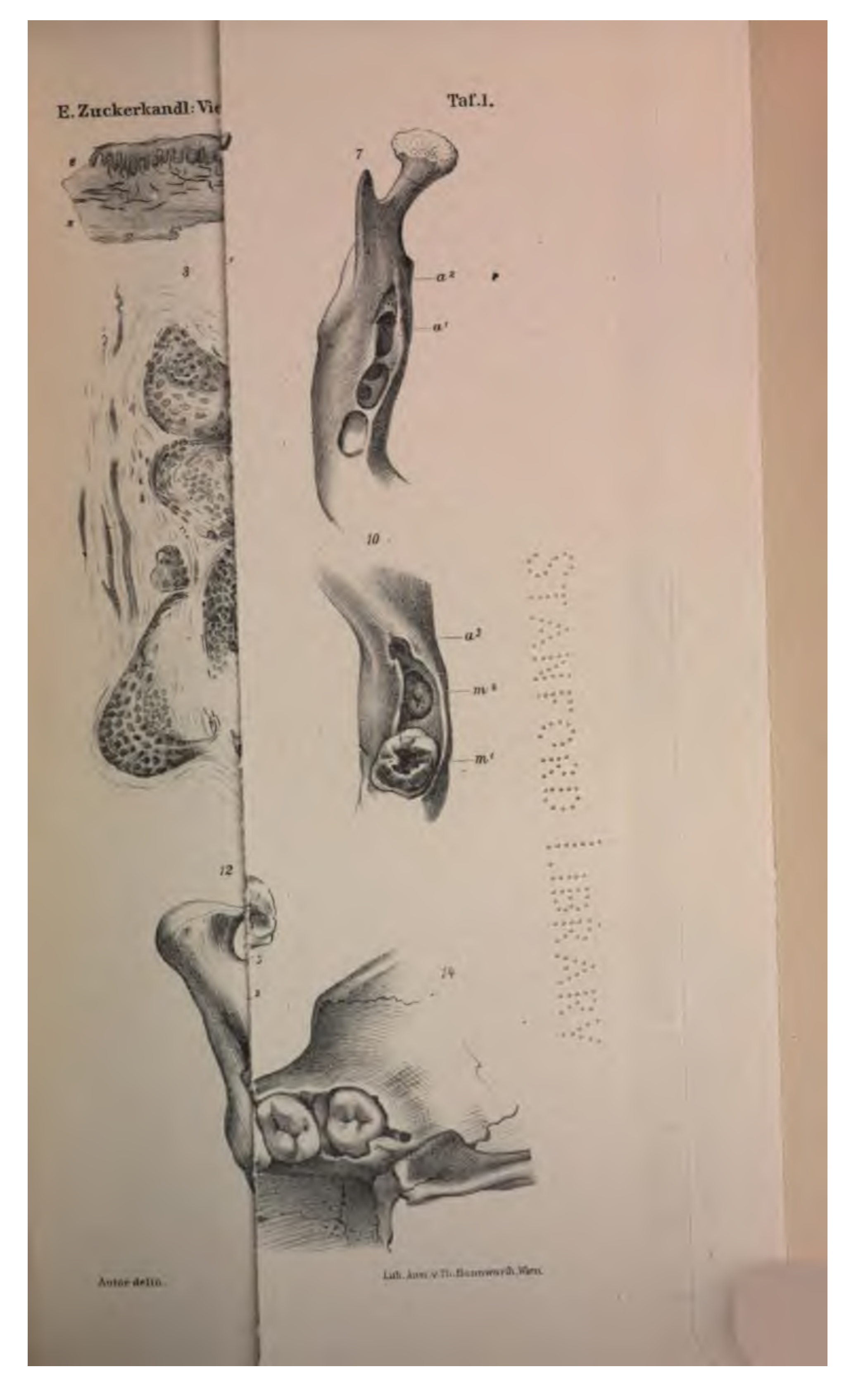
„ 24. Zahnfleischwulst eines vollständig ausgewachsenen Hundes. An der Stelle, wo im Oberkiefer zuweilen ein überzähliger dritter Mahlzahn auftritt, findet sich ein complicirter, in eine Leiste (*l*) eingebetteter Epithelkörper (*e*). Vergrösserung. Obj. 5, Oc. 2.

„ 25. Oberkiefer eines ausgewachsenen Hundes mit einem überzähligen dritten Mahlzahn.

„ 26. Unterkiefer eines Hundes (alt) mit einer Alveole für einen überzähligen vierten Mahlzahn, der ausgefallen ist.

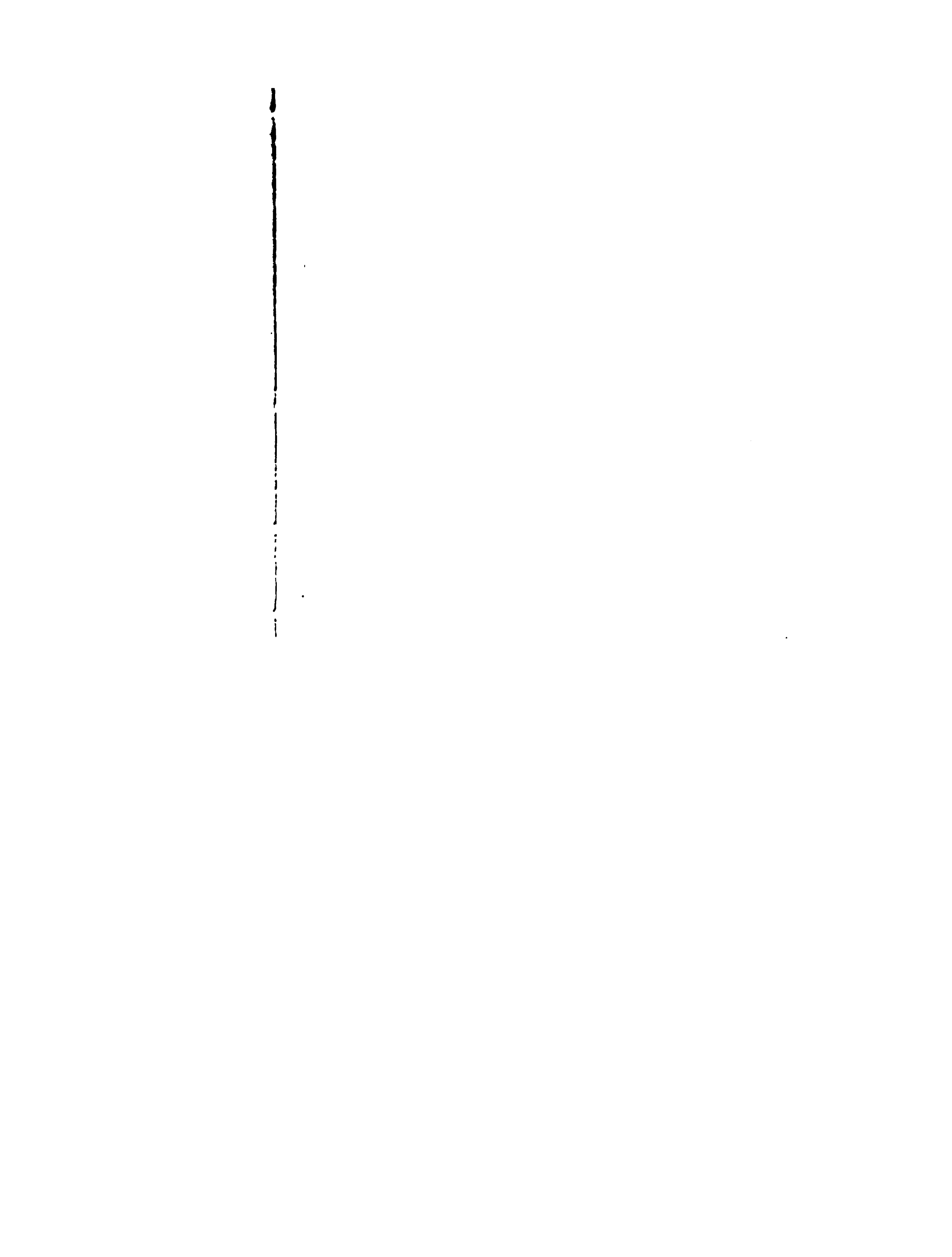
„ 27. Oberkiefer eines Afrikanegers mit einem vierten Mahlzahn.

„ 28. Unterkiefer desselben Negers mit einem überzähligen vierten Mahlzahn.



Autor delin.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. VIII. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

XIX. SITZUNG VOM 8. OCTOBER 1891.

Der Vicepräsident der Akademie, Herr Hofrath Dr. J. Stefan, führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei Wiederaufnahme der akademischen Sitzungen und insbesondere das neu eingetretene Mitglied Herrn Prof. Dr. Sigmund Exner.

Hierauf gedenkt der Vorsitzende der Verluste, welche diese Classe im Laufe der akademischen Ferien, und zwar durch das Ableben des wirklichen Mitgliedes Hofrath und emerit. Prof. Dr. Josef Petzval am 17. September und des correspondirenden Mitgliedes Hofrath Prof. Dr. Karl Wedl in Wien am 21. September d. J. erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diese Verluste durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Zugleich macht der Vorsitzende die Mittheilung, dass der verewigte Herr Hofrath Wedl in Würdigung der Bestrebungen dieser Classe, welcher er seit 1849 als ein correspondirendes Mitglied angehörte, derselben sein gesammtes Vermögen im Betrage von beiläufig Einhunderttausend Gulden testamentarisch legirt hat; von dem Erträgnisse desselben werden zunächst drei Leibrenten an Verwandte zu bezahlen sein, welche etwas mehr als die Hälfte des Erträgnisses in Anspruch nehmen, während der Rest der Classe für Unterstützung wissenschaftlicher Arbeiten verfügbar bleibt. Nach Erlöschen der Leibrenten bleibt das gesammte Erträgniss zu gleichem Zwecke zur Verfügung der Classe.

Der Secretär legt die im Laufe der Ferien erschienenen akademischen Publicationen vor, und zwar:

Den 41. Jahrgang des Almanachs der kaiserlichen Akademie für das Jahr 1891; ferner von den

Sitzungsberichten der Classe, Jahrgang 1891, Bd. 100: Abtheilung I, Heft V—VII (Mai—Juli); Abtheilung II. a, Heft III (März), IV (April) und V (Mai); Abtheilung II. b, Heft V—VI (Mai—Juni); Abtheilung III (Heft I—IV) und die

Monatshefte für Chemie, Jahrgang 1891, Bd. 12: Heft VI (Juni), VII (Juli) und VIII (August).

Für die Wahl zu Mitgliedern sprechen ihren Dank aus, und zwar:

Herr Oberbergrath und Chefgeologe an der k. k. geologischen Reichsanstalt in Wien Dr. E. Mojsisovics v. Mojsvár und Prof. Dr. Sigmund Exner in Wien für ihre Wahl zu wirklichen Mitgliedern der kaiserlichen Akademie, ferner Hofrath Prof. Dr. Th. Meynert und Prof. Dr. C. Grobben in Wien für ihre Wahl zu inländischen correspondirenden Mitgliedern dieser Classe.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz dankt für die ihm zum Zwecke eines mehrmonatlichen Aufenthaltes am botanischen Garten und Institute zu Buitenzorg auf Java von der Akademie bewilligte Subvention.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der niederösterreichischen Statthalterei vorgelegten Tabellen über die in der Winterperiode 1890/91 am Donaustrome im Gebiete des Kronlandes Niederösterreich und am Wiener Donaucanale stattgehabten Eisverhältnisse.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus übermittelt die Pflichtexemplare seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: „Die Halocypriden des atlantischen Oceans und Mittelmeeres". (Mit 26 Tafeln.)

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung: „Über die inneren Kräfte von Flüssigkeiten und Gasen".

Herr Dr. H. Pitsch, k. k. Gymnasiallehrer in Böhm.-Leipa, übersendet eine Abhandlung: „Über Achromasie“.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, übersendet folgende vorläufige Mittheilung über „Neue Gallmilben“ (Fortsetzung).

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Prof. K. Schober an der k. k. Staats-Oberrealschule in Innsbruck vor, betitelt: „Zur Polarentheorie der Kegelschnitte“.

Der Secretär theilt mit, dass das Manuscript des von ihm bearbeiteten IV. Theiles der in der Sitzung vom 8. Jänner für die Denkschriften bestimmten „Beiträge zur geologischen Kenntniss des östlichen Afrika“ nun unter dem Titel: „Die Brüche des östlichen Afrika“ druckfertig vorliegt.

Ferner macht der Secretär folgende Mittheilung:

Die wissenschaftlichen Untersuchungen im östlichen Mittelmeere, welche in diesem Sommer wie im Vorjahre von S. M. Schiff Pola (Commandant Linienschiffscapitän Mörth) ausgeführt worden sind, haben zur Auffindung einer Strecke geführt, welche tiefer ist als alle bisher gelotheten Theile des Mittelmeeres. Nach einem Berichte, welchen Prof. Luksch an den Leiter der wissenschaftlichen Arbeiten Hofrath Steindachner gerichtet hat, beträgt diese grösste Tiefe 4400 *m* und liegt in 35° 44′ 20″ n. Br. und 21° 44′ 50″ ö. L., südwestlich von der Insel Cerigo. Die grösste früher bekannte Tiefe war von dem italienischen Schiffe Washington (Capitän Magnaghi) beiläufig in derselben Breite, doch viel weiter im Westen mit 4000 *m* gelothet worden.

Herr Prof. Dr. Adamkiewicz hält einen Vortrag über die Resultate seiner Untersuchungen über den Hirndruck und demonstrirt im Anschlusse daran seine Tafeln zur Orientirung an der Gehirnoberfläche des lebenden Menschen.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Carey Lea M., Papers on Allotropic Forms of Silver. (With 7 Plates.) (From the American Journal of Sciences, Vol. XXXVII—XLI.) Philadelphia 1889—1891; 8°.

Fresenius, C. R., Chemische Untersuchung der Trink- oder Bergquelle des königl. Bades Bertrich. Im Auftrage der königl. Regierung zu Coblenz ausgeführt unter Mitwirkung von E. Hintz. Wiesbaden 1891; 8⁰. — Analyse des Julianenbrunnens und des Georgenbrunnens im fürstlichen Bade Eilsen. Nebst einem Anhang: Analyse des Eilser Badeschlammes, von R. Fittig. Wiesbaden, 1891; 8⁰.

Godwin-Austen, H. K., Land and Freshwater Mollusca of India, including South Arabia, Baluchistan, Afghanistan, Kashmir, Nepal, Burmah, Pegu, Tenasserim, Malay Peninsula, Ceylon and other Islands of the Indian Ocean. Supplementary to Messrs. Theobald and Hanley's: Conchologia Indica. Part I (February 1881) till Part VI (April 1888). London, 1882—1888; 8⁰. — (With 62 Plates.) London, 1882 —1888; 4⁰.

Lieben, Ad., Rede zum Gedächtniss an Ludwig Barth v. Barthenau, k. k. Hofrath und Universitäts-Professor in Wien. Gehalten im Namen der philosophischen Facultät am 25. April 1891 in der k. k. Universität Wien. Wien, 1891, 8⁰.

Plechawski, E., Die mitteleuropäische Zeit nebst den angrenzenden Stundenzonen. Eine Kartenskizze. Wien, 1891; gr. Folio.

Scherzer, C. v., Der wirthschaftliche Verkehr der Gegenwart. Nach den neuesten und zuverlässigsten Quellen dargestellt, unter Mitwirkung von E. Bratassevic. Zugleich als Ergänzungsheft zu C. v. Scherzer's: Das wirthschaftliche Leben der Völker. Wien, 1891; 8⁰.

XX. SITZUNG VOM 15. OCTOBER 1891.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Das Anziehungsgesetz centrobarischer Gebilde", von Prof. Dr. Alex. Wernicke an der herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

2. „Über die γ-Trichlor-β-oxybuttersäure und eine neue Synthese der Äpfelsäure", von Dr. K. Garzarolli Edlen von Thurnlackh, Privatdocent an der k. k. deutschen Universität in Prag.

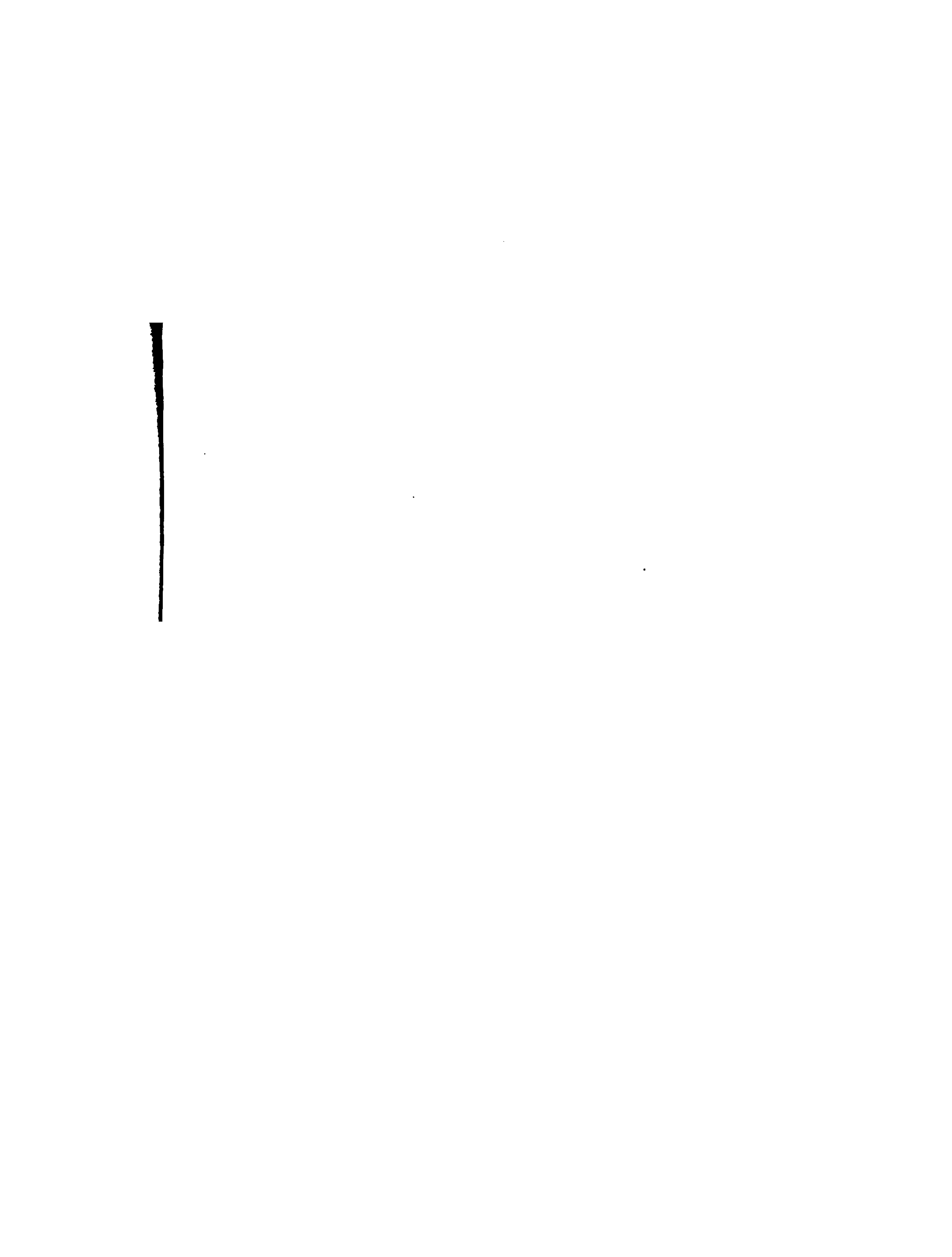
Das w. M. Herr Prof. Sigmund Exner überreicht eine Abhandlung von Dr. Leopold Réthi: „Der Schlingact und seine Beziehungen zum Kehlkopfe".

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit, betitelt: „Einwirkung der schwefeligen Säure auf Crotonaldehyd", von Gustav Haubner.

Herr Dr. Gustav Kohn, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über die Resultante einer Covariante und einer Grundform".

Herr Dr. Friedrich Bidschof, Assistent an der k. k. Universitätssternwarte zu Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Bestimmung der Bahn des Planeten (279) Thule".

Herr Dr. Wilhelm Trabert in Wien überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: „Der tägliche Gang der Temperatur und des Sonnenscheines auf dem Sonnblickgipfel".



Der Schlingact und seine Beziehungen zum Kehlkopfe

von

Dr. **Leopold Réthi** in Wien.

(Mit 22 Textfiguren.)

(Die mitgetheilten Thierversuche sind im physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführt worden.)

I. Verhalten des Kehldeckels während des Schlingactes.

Nach dem Vorgange von Heuermann[1] und Magendie[2] hat man früher den Schlingact in drei Stadien zerlegt und den Bissen im ersten Stadium durch die Function der Zunge bis hinter die Gaumenbögen, im zweiten in den unteren Theil des Rachens und im dritten durch den Ösophagus in den Magen gelangen lassen. — Später hat man nach Moura[3] und Arloing[4] zwei Acte angenommen, von denen sich der erste in der Mundrachenhöhle und der zweite in der Speiseröhre abspielen sollte und schliesslich haben Kronecker und Falk[5] den Schluckvorgang als eine Bewegung „in einem Acte" erkannt.

Der Mechanismus des Schlingactes wird in folgender Weise beschrieben: Die Schluckmasse wird auf der Mitte der Zunge gesammelt und, indem der Ausgang nach vorne durch den Druck

[1] Heuermann, Physiologie, 1753.
[2] Magendie, Précis élémentaire de physiologie, 1825.
[3] Moura, Journal de l'anatomie et de la physiologie, 1867.
[4] Arloing, Dictionnaire encyclopédique des sc. méd., 1881.
[5] Kronecker und Falk, Über den Mechanismus der Schluckbewegung. Du Bois-Reymond's Arch., 1880, S. 296.

der Zungenspitze an den Gaumen abgesperrt wird, durch die Contraction des M. mylohyoideus (Meltzer)[1] nach hinten verdrängt. Nun muss einerseits der Zugang zu den Choanen und andererseits zum Larynx verschlossen werden; der Abschluss gegen das Cavum pharyngo-nasale kommt durch das Gaumensegel, die hinteren Gaumenbögen, die Constrictoren des Rachens und die Plica salpingo-pharyngea zu Stande. Die Hebung des weichen Gaumens geschieht nicht passiv durch den Bissen, sondern nach den Versuchen von Maissiat, Bidder, Schuh, Fiaux, Gentzen u. A. activ durch die Contraction des M. levator palati mollis. Bezüglich der Function der Mm. palato-pharyngei haben Dzondy und Gerdy nachgewiesen, dass der Bissen über dieselben, wie über eine schiefe Ebene hinweggleitet.

Brücke[2] analysirt die beim Abschluss des Nasenrachenraumes in Betracht kommende Muskelaction folgendermassen: Durch die Contraction des M. levator palati mollis wird das Velum nach oben und hinten gehoben; die Mm. palato-pharyngei sind insoferne seine Antagonisten, als sie den Gaumen nach abwärts ziehen; sie haben aber auch eine gleichsinnig wirkende Componente, nämlich von vorne nach hinten; da jedoch der Levator stärker ist, so wird der entgegenwirkende Zug nach abwärts sofort aufgehoben und es bleibt die nach hinten wirkende Componente zurück, durch die das Gaumensegel gegen die Rückwand des Pharynx gehoben wird.

Der weiche Gaumen braucht aber nicht einmal den ganzen Weg bis zur hinteren Rachenwand zurückzulegen, denn es entsteht durch die Contraction des M. Constrictor pharyngis superior an der Rückwand des Rachens der Passavant'sche Wulst, nach Zaufal[3] unter normalen Verhältnissen nur eine gleichmässige Vorwölbung und indem der Bogen, den der Schlundschnürer bis zum Hamulus pterygoideus beschreibt, abgeflacht wird, erreicht die Gaumenklappe leichter die hintere Pharynxwand.

Durch die Spannung der hinteren Gaumenbögen werden auch die Ränder des weichen Gaumens gespannt und das Um-

[1] Meltzer, Die Bedeutung des Mylohyoideus für den ersten Act der Schluckbewegung. Du Bois-Reymond's Ach., 1880, S. 299.

[2] Brücke, Vorlesungen über Physiologie. Wien, Braumüller.

[3] Zaufal, Arch. f. Ohrenheilkunde, XV.

schlagen derselben gegen den Nasenrachenraum hin verhindert — Fiaux;[1] die Plicae salpingo-pharyngeae rücken gegen die Mittellinie vor und bilden einen spitzen Bogen, in den sich der Wulst des M. azygos uvulae hineinlegt — Zaufal. Nun wird die Zungenwurzel nach hinten und unten gezogen, der Kehlkopf gehoben und verschlossen, die Schluckmasse unter hohen Druck gestellt und wie durch einen Spritzenstempel nach der Seite des geringsten Widerstandes, d. h. durch den Oesophagus bis zum Magen hinabgespritzt, bevor sich die peristaltische Bewegung des Pharynx und Oesophagus geltend machen — Kronecker, Falk und Meltzer.

Vom Kehlkopfe sagt Czermak,[2] dass sich „die Arytaenoidknorpel und die Processus vocales fest aneinanderdrücken und so auch die Ränder der wahren Stimmbänder zur gegenseitigen Berührung bringen, dass sich die falschen Stimmbänder bis zum Verschwinden der Ventriculi Morgagni an die wahren anschmiegen, indem sie sich zugleich gegenseitig nähern, dass die Epiglottis mit ihrem nach innen noch convexer vorspringend gemachten Wulst von vorne nach hinten fortschreitend auf die geschlossene Glottis fest aufgedrückt wird und dass das Herabdrücken der Epiglottis nicht passiv geschieht, etwa durch den Zungengrund, sondern gewiss wesentlich activ durch die eigenen Muskeln der Epiglottis."

Ebenso hält Wundt[3] die Bewegung der Epiglottis nach abwärts auf den Kehlkopfeingang für eine active. „Nachdem die Heber des Gaumensegels," heisst es da, „dasselbe nach oben gezogen und gespannt und den Zugang zur Nasenhöhle geschlossen haben, nähert sich der Kehlkopf dem Zungenbein und wird mit dem Zungenbein nach vorne und oben gegen den Unterkiefer gezogen. Der Eingang zum Kehlkopfe wird durch den Kehldeckel infolge der Contraction der an letzterem befestigten Muskeln verschlossen...... Durch den vorderen Bauch des Digastricus, den Geniohyoideus und Mylohyoideus wird, während der Unterkiefer durch die Contraction der Kaumusculatur fixirt

---

[1] Fiaux, Recherches expérimentales sur le mécanisme de la deglutition. Paris, 1875.

[2] Czermak, Molesch. Unters., 1862, VIII., S. 489.

[3] Wundt, Lehrbuch der Physiologie des Menschen. Erlangen, 1873.

wird, das Zungenbein nebst dem Kehlkopf nach oben gezogen; durch den Hyothyreoideus wird noch weiter der Kehlkopf dem Zungenbein genähert und endlich durch die Thyreo- und Aryepiglottici der Kehlkopfeingang geschlossen".

Über die Thätigkeit der Muskeln des Kehlkopfeinganges sagt Brücke, dass „der Weg in den Kehlkopf dadurch verschlossen wird, dass sich der Kehldeckel herabneigt, indem sich zugleich die Zungenwurzel nach hinten und unten senkt und so schon den Kehldeckel gegen den Kehlkopfeingang hindrängt..... Wenn man den oberen Ansatz des Arytaenoideus obliquus verfolgt, so findet man, dass ein Theil seiner Fasern sich über den Rand des Arytaenoidknorpels fortsetzt und im Lig. aryepiglotticum zur Epiglottis geht, und also, wenn er sich zusammenzieht, die Epiglottis auf die Arytaenoidknorpel herunterzieht. Die Obliqui und die beiden aryepiglottischen Muskeln kann man zusammen als eine Schlinge ansehen, in welche die Arytaenoidknorpel und die Epiglottis eingeschaltet sind; zieht sich diese Schlinge zusammen, so schliesst sie den ganzen Kehlkopf zu, indem sie die beiden Arytaenoidknorpel einander nähert und den Kehldeckel auf die Arytaenoidknorpel herunterzieht. Diese Schlinge bildet eine Art von Sphincter für den Kehlkopf."

Hermann[1] sagt: „Zungenbein und Kehlkopf werden einander genähert (M. thyreohyoideus) und beide stark nach vorne und oben gezogen (Genio- und Mylohyoideus, Digastricus anticus; der Unterkiefer, der durch die Kaumuskeln angezogen ist, bildet den festen Halt). Hiedurch wird die Zungenwurzel nach hinten umgebogen und sammt der Epiglottis auf den Kehlkopfeingang gedrückt.... Auch bei fehlender Epiglottis kann die Zungenwurzel den Kehlkopfeingang, wenn auch weniger sicher, schliessen."

S. Meyer[2] spricht sich folgendermassen aus: „Früher hegte man die Ansicht, dass die Epiglottis von dem andrängenden Bissen selbst auf die obere Öffnung des Kehlkopfes herabgedrückt wird. Von dieser Anschauung aber ist man vollständig zurückgekommen, seitdem man erfahren hat, dass der Kehldeckel bereits

[1] Hermann, Grundriss der Physiologie des Menschen. 1882.

[2] S. Meyer, Im Handbuch der Physiologie von Hermann. 1881 V. Bd. S. 419.

seine für den Schutz des Kehlkopfeinganges passende Stellung eingenommen hat, ehe der Bissen soweit vorgerückt ist, um denselben niederdrücken zu können.... Für den Verschluss der oberen Kehlkopföffnung ist aber ganz besonders wichtig die Thätigkeit der Mm. geniohyoidei, mylohyoidei und des vorderen Bauches des Digastricus, welche den Kehlkopf sammt dem Zungenbein nach vorne und oben ziehen und die Contraction des M. hyothyreoideus, der den Kehlkopfeingang an das Zungenbein anzieht. Mit diesen Bewegungen combinirt sich dann eine Rückwärtsbewegung der Zunge, wodurch sich deren Basis zum Theil über den Kehlkopfeingang legen kann. Ausserdem aber wendet sich noch die Epiglottis infolge der Bewegung der Zungenbasis, zwischen der und dem Kehlkopfeingang sie gelegen ist, nach dem letzteren hin."

Nach Kronecker und Meltzer[1] „bewirkt die Contraction der M. hyoglossi, dass die freie Fläche der Zungenwurzel, die in der Ruhelage nach oben und hinten gerichtet ist, jetzt nach hinten und unten sich auf den Kehldeckel legt und diesen schon mechanisch verschliesst."

Luschka[2] sagt: „die deprimirte Stellung des Kehldeckels beruht jedoch nicht oder jedenfalls nur zum kleinsten Theil auf einem activen Vorgange, sondern darauf, dass einerseits das Ende des nach hinten gezogenen Rückens der Zunge auf die ihm zugekehrte Seite des Kehldeckels dicht sich auflegt und andererseits der Kehlkopf gegen die untere Seite der Epiglottis emporgehoben wird. So sehr man darnach geneigt sein könnte, die bezeichnete Stellung des Kehldeckels als eine unerlässliche Bedingung für die normale Weiterbeförderung der Schlingsubstanz zu betrachten, hat doch die Erfahrung den Nachweis geliefert, dass der Verschluss des Ostium pharyngeum laryngis durch die Epiglottis nicht absolut nothwendig ist, um das Eindringen von Schlingsubstanz in die Luftwege zu verhindern, indem dies auch durch die gegenseitige Annäherung der Seitenwände des Vestibulum laryngis,

---

[1] Kronecker und Meltzer, Der Schluckmechanismus, seine Erregung und seine Hemmung. Du Bois-Reymond's Archiv, 1883, Supplementband, S. 328—362.

[2] Luschka, Der Kehlkopf des Menschen. Tübingen, 1871.

also der Plicae aryepiglotticae und der Cartil. arytaenoideae vereitelt werden kann."

Passavant[1] hingegen meint: „Die Annahme, dass die Zunge eine Bewegung nach hinten und unten macht, um sich dem Kehldeckel zu nähern und ihn niederzudrücken, hat schon desshalb viel Unwahrscheinliches, weil sie daselbst dem Bissen im Wege stehen würde, weil nach Analogie mit Thieren, bei denen der Kehldeckel zumeist hinter dem Gaumensegel und oft weit hoch steht, die Zunge erstens das Gaumensegel zusammendrücken würde, den Kehldeckel gar nicht erreichen und niederdrücken kann und die Öffnung zum Schlund verdecken und das Vordringen des Bissens unmöglich machen würde..... Es wird der Kehlkopf unter die Zunge gezogen und gegen dieselbe angedrückt." Die Zunge drückt die Epiglottis nicht direct, sondern vermittelst des Fettpolsters auf den Kehlkopf nieder, das zwischen dieser und dem Zungenbein liegt. Passavant kommt zu folgendem Resumé: „Der Kehlkopf wird bis zum Zungenbein gehoben, welches letztere ebenfalls etwas gehoben wird; dadurch entsteht Zusammendrückung des Fettpolsters in der Richtung von oben nach unten so, dass dieses den Kehldeckel nach dem oberen Kehlkopfraum zu niederdrückt. Die aryepiglottischen Falten legen sich an die hintere Seite des Kehldeckels an; gleichzeitig Verengerung des oberen Kehlkopfraumes bis zur Berührung der Stimm- und Taschenbänder, sowie Zusammentreten der Giesskannenknorpel; Vorziehen des Kehlkopfes und Zungenbeins unter die Zunge, Umbiegen der Zungenwurzel nach unten und vorne, so dass der Kehldeckel in die nach vorne verzogenen Zungen-Kehldeckelgruben unter die Zunge zu liegen kommt; Andrücken des Fettpolsters gegen die Zungenwurzel, wodurch das Fettpolster mit dem Kehldeckel wie ein Charnierstopfen bis auf den Boden des oberen Kehlkopfraumes eingetrieben wird." Dass der Kehldeckel auf den Boden des oberen Kehlkopfraumes zu liegen kommt, wird dadurch bewiesen, dass sich nach den von Passavant erwähnten Versuchen von M. Schmidt ein auf dem Epiglottiswulst angebrachter querer Tuschestrich an den Taschen-

[1] G. Passavant, Wie kommt der Verschluss des Kehlkopfes des Menschen beim Schlucken zu Stande? Arch. f. pathol. Anat., 1886, CIV. S. 444—489.

bändern abdrückt. Höher oben gemachte Striche zeichnen sich nicht ab.

Dass der Verschluss des Kehlkopfes beim Schlingacte nicht einzig und allein durch die Epiglottis zu Stande kommt, erhellt schon aus einer Reihe älterer Versuche. Magendie[1] exstirpirte bei Hunden die Epiglottis und fand, dass dieselbe nicht unerlässlich sei für den normalen Ablauf des Schlingactes. Longet's[2] Versuche haben ergeben, dass Hunde nach Ausschneidung des Kehldeckels feste Körper noch normal schlucken können, dass aber das Verschlucken von Flüssigkeiten krampfhaften Husten in seinem Gefolge hat.

Walton[3] bestätigt jedoch die Angabe Magendie's, wonach das Fehlen der Epiglottis das Schlucken von Flüssigkeiten gar nicht beeinträchtigt, und sei dies der Fall, so ist nicht nur die Epiglottis entfernt, sondern sind auch andere Theile verletzt worden. Nach ihm liegt die Hauptbedeutung der Epiglottis in der Betheiligung an der Stimmbildung. Auch Scanes Spicer[4] hat gefunden, dass die Epiglottis bei der Deglutition keine Rolle spiele, sondern dazu diene, die Intensität, Tonfarbe und Qualität der Stimme zu modificiren.

Schiff[5] exstirpirte ebenfalls den Kehldeckel, jedoch nicht durch eine Wunde aussen am Halse, sondern vom Munde aus, indem er ihn dicht über dem Rande des Schildknorpels abtrug; und auch er fand, dass das Schlucken von festen Körpern dadurch nicht beeinträchtigt wird, dass jedoch beim Schlucken von Flüssigkeiten höchstens ein geringer und nicht krampfhafter Husten entsteht. Er liess mit Tinte gefärbtes Zuckerwasser trinken und sah, dass die hinterste Partie der Zunge und der Kehldeckel nicht gefärbt waren; nachträglich zeigte sich aber in

---

[1] Magendie, Mém. sur l'usage de l'epiglotte dans la déglutition. Paris, 1813.

[2] Longet, Recherches expérim. sur les fonctions de l'epiglotte et sur l'agents de l'occlusion de la glotte dans la dêglutition, le vomissement et la rumination. Paris. Traité de physiol., 1841 und 1861.

[3] Walton, The functions of the epiglottis in deglutition and phonation. Journal of physiol., I., 303—320.

[4] Scanes Spicer, On the functions of the uvula and epiglottis. Brit. med. Journ., 1888, 17. März.

[5] Schiff, In Molesch. Unters., 1865, IX., S. 321.

der Furche der Anheftungsstelle der Epiglottis eine schwarze Färbung, weil kleine Flüssigkeitsmengen an dieser Stelle hinabgeflossen waren. Er sagt daher, dass sich Flüssigkeiten im normalen Zustande in der Furche zwischen Zunge und dem hintersten Theile der oberen Kehldeckelfläche ansammeln und allmählig in den sinus pyriformis ergiessen, wo sie durch die Berührung wieder einen Schlingact auslösen, durch den sie entfernt werden.

Es ist auch durch klinische Beobachtungen erwiesen, dass der Schlingact auch bei vollkommenem Verluste der Epiglottis infolge von syphilitischen Zerstörungen und angeborenem Mangel ganz ungestört vor sich gehen kann und dann wissen wir, dass der Kehldeckel bei Thieren, die Säugethiere ausgenommen, häufig ganz fehlt — Joh. Müller.[1]

Corbett[2] nimmt zwei verschiedene Arten des Schluckens an, eine beim Schlucken von Bissen und eine andere beim ruhigen Trinken und Saugen; beim Trinken fliesst die Flüssigkeit unter leisen Muskelbewegungen in zwei Strömen, die durch die sich herabsenkende Uvula von einander getrennt werden, beiderseits von der Epiglottis und den aryepiglottischen Falten hinab. Beim hastigen Schlucken von Flüssigkeiten geht der Schlingact in ähnlicher Weise vor sich, wie bei festen Bissen.

Nach Krishaber[3] geht der Bissen auf der einen oder anderen Seite neben der Epiglottis vorbei, seltener über dieselbe hinweg.

Auch M. Schmidt[4] meint, dass Flüssigkeiten und Bissen, wenn sie nicht sehr gross und hart sind, rechts und links von der Epiglottis durch die Fossa navicularis ihren Weg nehmen; „die Epiglottis würde dann eine Art Abweisstein vorstellen, allerdings einen nicht allzuschwer zu überwindenden, wenn sie ihre gewöhnliche Gestalt behielte; sie wird aber röhrenartig nach hinten

[1] Joh. Müller, Handbuch der Physiologie des Menschen. 1844, Bd. I, S. 412.

[2] Corbett, On the deglutition of alimentary fluids. Brit. med. Journ., 1860, Juli.

[3] Krishaber, Expériences autolaryngoscopiques pour étudier le mécanisme de la déglutition. Comptes rendus, 1865, II., p. 52.

[4] M. Schmidt, Die Kehlkopfschwindsucht und ihre Behandlung nach praktischen Beobachtungen. Deutsches Arch. f. klin. Medicin. 1880, Bd. 26.

zusammengefaltet", d. h. die Epiglottis steht aufrecht und die Ränder derselben werden durch die aryepiglottischen Muskeln heruntergezogen, so dass sie eingerollt wird.

Moura[1] gibt an, dass zum Verschluss des Kehlkopfeinganges das vordere angewachsene Drittel der Epiglottis genügt und dieser Theil auch beim Menschen erhalten bleiben muss, wenn der Schlingact ungestört zu Stande kommen soll. Beim Hunde seien die Verhältnisse anders und der Verschluss des Kehlkopfes komme da auch ohne Kehldeckel zu Stande.

Bevor ich auf die Beschreibung der Versuche übergehe, soll noch kurz das anatomische Verhalten der Kehldeckelmuskeln erwähnt werden; nach Henle[2] ist „der Thyreoaryepiglotticus ein glatter, dünner, sehr variabler, paariger, von nicht ganz symmetrischen, aus vielen vereinzelten Bündeln bestehender Muskel. Die Grundlage desselben bildet ein in aufwärts convexem Bogen von der Platte der Cart. thyreoidea, an der lateralen Kante der Cart. arytaenoidea seiner Seite vorüber, zum Processus muscularis der Cart. arytaenoidea der entgegengesetzten Seite verlaufender Muskelstreif. Nach Art eines Hosenträgers sind die gleichnamigen Muskeln beider Seiten mit den hinteren Anheftungen gekreuzt, indess die vorderen auf ihrer Seite bleiben. Vom vorderen, wie vom hinteren Endpunkt des Bogens strahlen Fasern aufwärts in die Plica aryepiglottica und an den Rand der Epiglottis aus..... Den wesentlichen Bestandtheil bildet ein... in der halben Höhe der Cart. arytaenoidea an deren lateralen Rand straff angeheftetes bogenförmiges Bündel, welches mit dem vorderen Ende im Winkel der Cart. thyreoidea, mit dem hinteren Ende am Processus muscularis der Cart. arytaenoidea der entgegengesetzten Seite sich befestigt. Zugleich mit dem hinteren Ende und über demselben entspringen vom Processus muscularis der Cart. arytaenoidea zarte Bündelchen, die sich an den hinteren Rand der Cart. corniculata der entgegengesetzten Seite festsetzen; ferner einige steiler aufsteigende und über die Spitze der Cart. arytaenoidea der entgegengesetzten Seite hinweg in die Plica aryepiglottica

[1] Moura, Mém. sur l'acte de la déglutition. Journ. de l'anat. et de la physiol., 1866, XII., I., p. 214 und L'acte de déglut., son mécanisme. Paris, 1867.

[2] Henle, Handbuch der systematischen Anatomie des Menschen.

ausstrahlende Bündel. Zugleich mit dem vorderen Ende jenes Muskelbogens und über demselben entspringen im Winkel der Cart. thyreoidea Bündel, welche ebenfalls steiler aufsteigen, um theils an die Cart. epiglottica zu treten, theils in der Plica ary-epiglottica sich zu verlieren."

Diese Muskelzüge können aber verschieden stark ausgebildet sein, sich auf einzelne Bündel reduciren und sogar vollständig fehlen. Selten finden sich Muskelbündel, welche von der Cart. thyreoidea neben dem Lig. thyreo-epiglotticum vor der Insertion des arcus pharyngo-epiglotticus fast vertical zum Kehldeckel treten.

Beim Kaninchen zählt zu den constanten Befunden der M. glosso-epiglotticus, der als abgelöstes Bündel des M. thyreo-hyoideus betrachtet werden kann; ferner der M. hyo-epiglotticus, der am Zungenbein entspringt, und sich an der Zungenfläche der Epiglottis inserirt.

Als Versuchsobjecte dienten Kaninchen und Hunde, zusammen 43 an der Zahl; ich machte aber auch am Menschen mittelst des Laryngoskops Studien über den Schlingact. Die Narkose wurde beim Kaninchen durch Äther, bei Hunden durch Morphiuminjectionen herbeigeführt und der Schlingact entweder durch Reizung des intacten N. laryngeus superior, beziehungsweise nach Bidder und Blumberg[1] des centralen Stumpfes desselben oder durch mechanische Berührung einzelner Rachengebilde, insbesondere des weichen Gaumens ausgelöst.

Wassilieff[2] hat gezeigt, dass beim Kaninchen mechanische Reizung der vorderen centralen Fläche des weichen Gaumens und Berührung hinter dem Velum regelmässig Schlingbewegung hervorruft, dass sich die specifisch-empfindliche Schleimhaut von der Mitte der Tonsille bis zum harten Gaumen in einer Länge von 2 *cm* und einer Breite von 1 *cm* erstreckt und dass nur ein medianer Streif von 1—2 *mm* Breite nicht reflexauslösend ist. Das Verhalten der Epiglottis während des Schlingactes wurde der

---

[1] Bidder und Blumberg, Du Bois-Reymond's Archiv, 1865.

[2] Wassilieff, Wo wird der Schluckreflex ausgelöst? Zeitschrift für Biologie. N. F., VI., 1., S. 29.

directen Besichtigung unterzogen und ihre Bewegungen durch Beleuchtung mittelst eines Reflectors, wie er bei der Laryngo- und Rhinoskopie gebräuchlich ist, genauer verfolgt.

Versuch 1. Ein mittelgrosses Kaninchen wurde narcotisirt, in der Rückenlage festgebunden, die Weichtheile des Vorderhalses in der Mittellinie zwischen Schildknorpel und Zungenbein durchtrennt und nach beiden Seiten hin zurückgeschoben; dann wurde der N. laryngeus superior der rechten Seite herauspräparirt und auf einen Seidenfaden aufgeladen und die Membrana thyreohyoidea wenige Millimeter rechts von der Mittellinie durch eine 6—8*mm* grosse, längsverlaufende Wunde eröffnet, so dass man den Rand des Kehldeckels sehen konnte. Durch Reizung des herauspräparirten oberen Kehlkopfnerven wurde der Schlingact ausgelöst und dabei beobachtet, dass der Kehlkopf gegen das Zungenbein gehoben und gleichzeitig der Ring- und Schildknorpel einander genähert wurden, dass jedoch die Epiglottis in aufrechter Stellung vollkommen ruhig blieb.

Bei einem zweiten ebenso angeordneten Versuche und einem dritten, bei dem die Öffnung in der Membrana thyreohyoidea quer angelegt wurde, war das Resultat dasselbe. Bei einem vierten Kaninchen wurde eine Öffnung in einer Länge von nahezu 1·5*cm* angebracht und auch in diesem Falle war keine Neigung des Kehldeckels nach hinten unten zu sehen, vielmehr wurde er gegen die Öffnung hin gedrängt.

Versuch 2. Auch durch ein in die Cartilago thyreoidea seitlich von der Mittellinie hineingeschnittenes viereckiges Fenster sah man keine Bewegung der Epiglottis, man konnte jedoch die Adduction und Vorwärtsbewegung der Arytaenoidknorpel gut beobachten.

Versuch 3. Bei einem weiteren Versuche wurde nach vorausgeschickter Tracheotomie der linke N. laryngeus superior herauspräparirt, unter dem Ringknorpel eine Öffnung in der vordern Luftröhrenwand angebracht und die Stimmbänder durch Einlegen eines kurzen Holzstiftes auseinandergehalten, so dass man den Wulst und den Rand der Epiglottis, ihre Gefässramificationen und Athembewegungen und nach hinten den unteren freien Rand des Gaumensegels sehen konnte; der Schlingact wurde durch Reizung des oberen Kehlkopfnerven ausgelöst. Hat ja schon Longet[1] gezeigt, dass das Schlucken nicht unmöglich ist, wenn die Glottis — bei Schafen — durch Hereinschieben einer Pincette offen gehalten wird. Die Stimmbänder zucken nach vorne, der Kehldeckel neigt sich nach hinten, passirt den freien Rand des Velum und schnellt sogleich wieder empor.

Bei Wiederholung dieses Versuches an anderen Kaninchen konnte diese Bewegung des Kehldeckels entweder ebenso gut, oder nur zum Theil gesehen werden, insoferne als die Epiglottis mitunter nur bis zum Gaumensegel vorrückte, oder sich gar nicht bewegte, ein anderesmal hingegen für einen Augenblick auf den Kehlkopfeingang legte, um sogleich wieder emporzuschnellen.

[1] Longet, l. c.

Versuch 4. Nach vorgenommener Tracheotomie wurde bei einem grossen Kaninchen ein N. laryngeus superior herauspräparirt, der Oesophagus auf der linken Seite in der Höhe der oberen Luftröhrenknorpel und des Ringknorpels hervorgeholt, angeschnitten und um denselben ein starker Seidenfaden herumgelegt; durch die angebrachte Öffnung wurde ein Glasrohr von 6—7 *mm* Durchmesser nach oben bis zum Rachen vorgeschoben und festgebunden. Durch diesen, ein wenig nach rechts gegen das Kopfende des Thieres gerichteten Glastubus konnten, wenn man den Kehlkopf nach rechts hin verdrängt und um seine Axe rotirt hatte, die Arytaenoidknorpel, ein Theil der laryngealen Fläche der Epiglottis, die Gefässverzweigungen und zwischen ihr und der hinteren Rachenwand das tief herabhängende Gaumensegel gut gesehen werden.

Während eines durch Reizung des N. laryngeus superior reflectorisch ausgelösten Schlingactes sah man, indem man mit dem Tubus der Bewegung des heraufsteigenden Kehlkopfes folgte, dass sich die Epiglottis dem weichen Gaumen näherte und denselben berührte. Bei Wiederholung des Schlingactes rückte die Epiglottis manchesmal unter dem Gaumen hinweg bis an die hintere Rachenwand heran und hatte oft Mühe, an dem freien Rande des Gaumensegels vorbei in die frühere, aufrechte Stellung zu gelangen. Das Verhalten des Kehldeckels wechselte fast bei jedem Schlingacte, indem er sich einmal nur ein wenig nach hinten neigte, ein anderesmal hingegen bis auf den Kehlkopfeingang niedersenkte.

Versuch 5. Dieser Versuch wurde an einem Hunde wiederholt, der Oesophagus in derselben Weise herauspräparirt und ein nahezu 1 *cm* dickes Glasrohr in denselben eingeführt. Da jedoch das Thier durch Eingiessen von Wasser in den Mund und auch, wie dies Fiaux[1] gethan, durch Einspritzen in die Nasenhöhle gar nicht, und durch Reizung des N. laryngeus superior nicht prompt zum Schlucken gebracht werden konnte, so wurde in der Membrana thyreohyoidea links von der Medianlinie eine kleine Öffnung angebracht und der Schlingact durch Berührung des Gaumens mittelst eines kleinen Wattebäuschchens ausgelöst. Man sah durch den Tubus Erweiterung, hierauf Verengerung des Rachens, eine Bewegung der Arytaenoidknorpel nach vorne und ein Herabsenken der Epiglottis auf dieselben.

Nun wurde die Öffnung in der Membrana thyreo-hyoidea auf der linken Seite erweitert, so dass das Bild von hier aus beobachtet werden konnte. Es zeigte sich beim Schlingacte an der hinteren Rachenwand beiderseits von der Mittellinie in der Breite von etwa 1 *cm* eine Ausbuchtung nach hinten und aussen, die später noch eingehender besprochen werden soll.

Die Arytaenoidknorpel wurden adducirt und die Spitzen derselben nach vorne geneigt, während der Kehlkopf heraufstieg, und zwar nicht ganz symmetrisch: etwas weniger auf der operirten Seite. Die zeitliche Aufeinanderfolge der einzelnen Bewegungen konnte beim blossen Besichtigen nicht mit Sicherheit festgestellt werden, sie wurden daher bei späteren Versuchen

[1] Fiaux, l. c.

graphisch aufgenommen. Durch die combinirte Bewegung, nämlich durch das Vorneigen der Spitzen der Arytaenoidknorpel und die Ausbuchtung der hinteren Rachenwand nach hinten und aussen entstand im unteren Theile des Rachens eine Öffnung, durch die man in den Eingang der Speiseröhre hineinsehen konnte. Dann wurde die Insertionsstelle der Epiglottis durch den Zungengrund nach hinten unten gegen den Kehlkopfeingang niedergedrückt, ohne dass von einer Einrollung der Ränder etwas zu sehen gewesen wäre, und indem sich zum Schluss Verengerung des Rachens hinzugesellte, war der Schlingact beendet und die einzelnen Theile kehrten mit grosser Geschwindigkeit in die Ruhelage wieder zurück.

Ein in die Mundhöhle eingeschobener, halbhaselnussgrosser Bissen wurde durch den spontan erfolgenden Schlingact derart auf die linguale Fläche der Epiglottis weiterbefördert, dass er im Vorbeipassiren nur auf den Randtheil derselben zu liegen kam und dann durch die künstliche Öffnung heraustrat, während die Ansatzstelle des Kehldeckels mit dem Zungengrund selbst in unmittelbare Berührung kam. Demnach wurde die Epiglottis durch den Zungengrund und zum Theil durch den vorbeipassirenden Bissen auf den Kehlkopfeingang niedergedrückt.

Nun wurde die Membrana thyreohyoidea links, soweit sie noch nicht vollständig durchtrennt war, und ebenso auch rechts ganz durchschnitten und der Zusammenhang zwischen Epiglottis und Zungenbein beinahe ganz aufgehoben, so dass die Rachenhöhle von vorne vollständig eröffnet war. Das Niederdrücken der Epiglottis durch den sich mit grosser Kraft nach hinten unten umstülpenden Zungengrund erfolgte in derselben Weise wie bisher und dabei trat derselbe durch die künstliche Öffnung über dem Schildknorpel frei heraus, um sich sogleich wieder zu retrahiren.

Schliesslich wurden die aryepiglottischen Falten sammt den aryepiglottischen Muskeln beiderseits durchschnitten und die Epiglottisränder beiderseits nahezu blossgelegt, an der Bewegung der Epiglottis wurde jedoch dadurch nichts geändert, da sie beim Schlingact durch den sie erreichenden Zungengrund ebenso niedergedrückt wurde, wie vorher.

Versuch 6. Bei einem anderen Hunde, dessen Membrana thyreohyoidea sich durch beträchtliche Höhe auszeichnete, wurde der Versuch wiederholt. Die Ausbuchtung beim Schlucken am Eingange des Oesophagus war auch hier deutlich zu sehen, der Zungengrund trat auch hier energisch nach hinten unten, erreichte jedoch die Epiglottis beim aufgebundenen Thier nicht; die Epiglottis blieb aufrecht stehen oder stieg vielmehr gleichzeitig mit der geringen Hebung des Larynx ein wenig nach vorne; von einer Bewegung nach hinten unten war nichts zu sehen und ebensowenig etwas von einer Einrollung der Ränder. Ein Bissen wurde durch die Zunge gegen die obere Fläche der Epiglottis geschoben und dadurch diese etwas niedergedrückt, bis er durch die künstliche Öffnung herausgetreten war. Vollständige Durchtrennung der Membrana thyreo-hyoidea und der aryepiglottischen Falten änderte auch in diesem Falle gar nichts an dem Verhalten der Epiglottis während des Schlingactes.

Weitere, die Bewegung der Epiglottis betreffende Studien habe ich am Menschen, zum Theil bei der Autolaryngoskopie gemacht. Ich sah die von Czermak angegebene Berührung der Arytaenoidknorpel, die Annäherung der Taschenbänder und das Herabsenken der Epiglottis auf den Kehlkopfeingang; ferner sah ich, dass der Zungengrund in einem gewissen Stadium des Schlingactes beim Gefühl des Andrückens der Zunge in der Richtung nach hinten und unten, die hintere Rachenwand berührt und im nächsten Momente, wenn man mit dem Druck etwas nachlässt, ein wenig emporsteigt, dass dann die obere Fläche der horizontal liegenden, nur in Folge ihrer natürlichen Krümmung nach beiden Seiten etwas abgedachten und wegen der Spannung der Schleimhaut gelblichen Epiglottis zum Vorschein kommt und der freie Rand derselben von der vorgewölbten hinteren Rachenwand festgehalten wird. Lässt man mit dem Fixiren des Schlingactes und der Gebilde im Inneren des Halses allmählig ganz nach, so sieht man, wie die hintere Rachenwand — nachdem die Constrictoren erschlafft sind — zurückweicht, der Kehldeckel emporschnellt, die nach vorne geneigten Arytaenoidknorpel sich von einander entfernen, ihre Spitzen sich aufrichten und der hinteren Rachenwand nähern.

Die von Passavant[1] beschriebenen Versuche von M. Schmidt, denen zufolge sich die an der Epiglottis angebrachten Tuschestriche auf den Taschenbändern abdrücken, fand ich insoferne bestätigt, als sich der quer in der Mitte der Epiglottishöhe angebrachte Strich auf den Taschenbändern markirte; ich sah aber auch, dass sich nicht selten höher oben, nahe dem Kehldeckelrande angebrachte Striche auf den Arytaenoidknorpeln oder vielmehr an der Übergangsstelle in die hintere Fläche derselben und am Epiglottisrande selbst markirte Punkte an der hinteren Rachenwand in Form von kurzen Strichen abdrücken.

Bezüglich der Epiglottis ergab demnach ein Theil der Versuche, dass sie beim Schlingacte aufrecht stehen bleibt; diese negativen Versuche dürfen jedoch angesichts der positiven Resultate nicht verwerthet werden, denn der Ausfall der Bewegung kann einerseits eine Folge der Läsion der Weichtheile des Halses

[1] Passavant, l. c.

sein und in einer Unvollständigkeit des Schlingactes seinen Grund haben und anderseits ist es auch möglich, dass die Bewegung des Zungengrundes und der Epiglottis beim Leerschlucken nicht oder nicht ganz dieselbe ist, wie beim Verschlucken von flüssigen und festen Bissen.

Es können nur jene Fälle verwerthet werden, bei denen constatirt wurde, dass sich die Epiglottis nach hinten unten bewegt und auf den Kehlkopfeingang legt; es konnte constatirt werden, dass sie u. zw. in ihrem unteren, dem Ansatze näher liegenden Theile, vom Zungengrunde niedergedrückt wird, dass aber auch der Randtheil derselben infolge der unmittelbaren Berührung mit dem Bissen und durch den Druck, der die Schluckmasse aus der Mundhöhle weiter befördert, in geringem Masse gegen den Kehlkopfeingang hin bewegt wird. Entfällt der Druck des Zungengrundes aus irgend einem Grunde, so bleibt der Kehldeckel aufrecht stehen, und die aryepiglottischen Muskeln ziehen ihn beim Schlingacte zum Mindesten nicht mit genügender Kraft nach unten.

Zahlreiche Autoren[1] geben jedoch an, dass sich der Kehldeckel bei Lähmung der eigentlichen Kehldeckelmuskeln, des M. thyreo- und Aryepiglotticus, die vom N. laryngeus superior (vielleicht auch vom N. laryngeus inferior) mit motorischen Fasern versehen werden „beim Schlucken nicht über den Kehlkopfeingang legt", sondern „in senkrechter Stellung gegen die Zungenbasis angelehnt, aufrecht stehen bleibt" und dass dann die Speisen bei dem mangelnden Verschlusse um so leichter in den Kehlkopf gelangen können, als die sensiblen Fasern, welche der obere Kehlkopfnerv für die Kehlkopfschleimhaut bis zum Niveau der Stimmbänder führt, ebenfalls gelähmt sind und reflectorisch kein Husten ausgelöst wird. Da jedoch der für das Niederdrücken der Epiglottis in Betracht kommende active Factor nach den geschilderten Versuchen in erster Linie die Zunge ist, so kann, wenn der Kehldeckel bei Lähmung jener Muskeln aufrecht bleibt, diese Lähmung nicht die massgebende Ursache davon sein.

[1] Mackenzie, Die Krankheiten des Halses und der Nase, 1880, I. Bd., S. 586. — Eichhorst, Handbuch der speciellen Pathologie und Therapie, 1885, IV. Band, S. 613.

Übrigens habe ich den Eindruck gewonnen, dass es besonders nach Ermüdung des Schluckreflexes häufig zu Abortivformen des Schluckens kommt, bei welchen der ganze Process weniger correct abläuft.

Der Schlingact kann ganz ungestört vor sich gehen, auch wenn ein Theil der Epiglottis fehlt, oder auch wenn sie ganz in Verlust gegangen ist; bei frischen Substanzverlusten jedoch, infolge von Syphilis, Tuberculose u. s. w., tritt häufig Fehlschlucken ein, als dessen Ursache unvollkommener Verschluss des Larynxeinganges durch den Defect der Epiglottis angegeben wird; dieses Fehlschlucken wird nach den geschilderten Versuchen nicht in dem Defecte selbst und in der mangelhaften Überdachung des Kehlkopfes, sondern darin seinen Grund haben, dass die Epiglottis, die zwischen Zunge und Kehlkopf zu liegen kommt, im normalen Zustande vermöge ihrer Schmächtigkeit eine möglichst vollständige Annäherung der betreffenden Theile zulässt, während sie in verdicktem Zustande ein präcises Aneinanderlegen derselben hindert, so dass seitlich von den geschwellten Partien spaltenförmige Communicationen zwischen Rachen und Kehlkopf entstehen, durch welche Speisen und Getränke in den letzteren hineingelangen können.

II. Verhalten der Arytaenoidknorpel und des unteren Rachenabschnittes während des Schlingactes.

In diesem Abschnitte soll das Verhalten der Arytaenoidknorpel und des unteren Theiles des Rachens während des Schlingactes untersucht und vorerst die Durchschneidungsversuche und die behufs Analyse der einzelnen Bewegungen vorgenommenen graphischen Aufnahmen und dann die manometrischen Messungen und die Druckverhältnisse besprochen werden.

Beim Kaninchen und beim Hunde unterscheidet man ebenso wie beim Menschen drei Constrictoren des Pharynx, nur sind bei ersterem einzelne Bündel schwer zu unterscheiden, wenn auch der mittlere Schlundschnürer relativ stark entwickelt ist.[1]

[1] Krause, Die Anatomie des Kaninchens. Leipzig, Engelmann, 1884. — Schneider, Topographische Anatomie des Vorderhalses beim Kaninchen. Berlin, Hirschwald, 1868.

Der M. stylopharyngeus wird von Henle[1] folgendermassen beschrieben: „Er entspringt an der vorderen und medialen Fläche der Wurzel des Griffelfortsatzes, geht nach ab-, median- und etwas vorwärts, breitet sich zugleich in einzelne platte Bündel aus, welche durch die Lücke zwischen Cephalo- und Hyopharyngeus, zum Theil auch zwischen Abtheilungen des M. cephalopharyngeus in die Tiefe dringen. Einzelne enden sogleich in der fibrösen Haut des Pharynx, in der Gegend des Ursprunges des Arcus palato-pharyngeus, die übrigen gehen an der Seitenwand des Pharynx herab und befestigen sich die vordersten am Seitenrand der Epiglottis und am Lig-pharyngo-epiglotticum, die folgenden zu einer dünnen, membranösen Schichte ausgebreitet am Seitentheil des oberen Randes der Cart. thyreoidea.“

Auch beim Kaninchen entspringt dieser Muskel an dem mit der Spitze des Proc. jugularis (post.) ossis occipitis beweglich verbundenen, dreikantigen, einige Millimeter langen Proc. styloideus und reicht mit seiner Insertion von der Höhe des Zungenbeins bis zum Niveau des oberen Ringknorpelrandes herab, indem er rückwärts etwa ein Drittel des Rachenumfanges in Form eines breiten Mantels umgreift.

Beim Hunde ist der M. stylopharyngeus nach Ellenberger und Baum[2] „ein ziemlich starker, anfangs rundlicher Muskel, der am Halsrand des dorsalen Endes des Cornu majus des Zungenbeins neben dem M. styloglossus entspringt und gegen die Rücken- und Seitenwand der Rachenhöhle verläuft, unter einem Theil des M. constrictor medius tritt und sich zwischen den Fasern dieses Muskels und denen des pterygo-pharyngeus an der Rücken- und Seitenwand der Rachenhöhle verbreitet.“

Dieser Muskel wird vom R. stylopharyngeus des N. glossopharyngeus versorgt. Nach Henle[3] ist der R. communicans N. facialis et glosso-pharyngei wahrscheinlich dazu bestimmt, dem N. Glossopharyngeus motorische Fasern mitzutheilen. Longet und Rüdinger leiten den N. stylopharyngeus von ihm ab. Bekanntlich stammt der N. laryngeus medius beim Kaninchen und Hunde

---

[1] Henle, l. c.

[2] Ellenberger und Baum, Systematische und topographische Anatomie des Hundes., 1891, Parey, Berlin.

[3] Henle l. c.

aus dem Ramus pharyngeus N. vagi; beim Menschen hingegen bildet der Ramus pharyngeus einen plexus, aus dem ein Zweig als Analogon des N. laryngeus medius hervorgeht. Dieser Nerv versorgt in Gemeinschaft mit dem N. laryngeus superior den M. cricothyreoideus und „sendet wahrscheinlich Zweige an die Pharynxmusculatur" — Exner.[1]

A. Ergebnisse der Nervendurchschneidungen.

Versuch 7. Bei einem narkotisirten Kaninchen wurde die Haut des Vorderhalses in der Mittellinie gespalten, die Mm. sterno-hyoidei beiderseits zurückgeschoben, die Submaxillardrüsen abgebunden und entfernt und beiderseits die Nn. laryngei superiores und nach doppelter Unterbindung der gegen den M. thyreo-hyoideus hin verlaufenden Gefässe die Nn. laryngei medii herauspräparirt.

Reizung des N. laryngeus medius hat jedesmal Contraction des M. crico-thyreoideus und wegen des Übersetzens der Nervenfasern zum M. crico-thyreoideus der anderen Seite — Exner. beiderseits symmetrische Annäherung des Ring- und Schildknorpels zur Folge; dasselbe erfolgt auch bei Reizung des N. laryngeus sup. und überdies wird gewöhnlich auch ein Schlingact ausgelöst. Dann wurde die tiefe Tracheotomie gemacht, die Membrana thyreo-hyoidea der Quere nach durchtrennt, die blutenden Wundränder ligirt und, damit ein freier Einblick in den Kehlkopf gewonnen werde, der vorstehende Rand des Kehldeckels abgetragen.

Man sieht die Respirationsbewegungen des Kehlkopfes und der Stimmbänder, bei Reizung des N. laryngeus superior Adduction des Arytaenoidknorpels auf der Seite des gereizten Nerven und geringe zuckende Bewegungen des Arytaenoidknorpels der anderen Seite. Wird durch die Reizung ein Schlingact ausgelöst, so erfolgt nebst der Contraction des M. crico-thyreoideus und der Annäherung der Cart. cricoidea und Thyreoidea, kräftige Adduction der Stimmbänder, Vornüberneigen der Arytaenoidknorpel und Annäherung der Knorpelspitzen an die vordere Commissur der Glottis. Gleichzeitig oder fast zur selben Zeit entsteht an der hinteren Rachenwand eine Ausbuchtung nach hinten aussen beiderseits von der Medianlinie etwa bis zum hinteren Rande der Schildknorpelplatten, von den Arytaenoidknorpeln bis zum Niveau des Zungenbeins, ganz besonders deutlich aber in der Höhe der Spitzen der Arytaenoidknorpel, so dass sich der obere Theil des Oesophagus während des Schlingactes öffnet und schliesslich folgt allseitige Verengerung des Rachens. In derselben Weise spielt sich der Schlingact ab, wenn er durch Berührung des weichen Gaumens ausgelöst wird.

[1] Exner, Die Innervation des Kehlkopfes. Akadem. Sitzungsber. 1884, 89. Bd.

Reizung des N. laryngeus medius ergibt Adduction des Arytaenoidknorpels und in der Höhe der Knorpelspitzen Ausbuchtung der hinteren Rachenwand nach hinten aussen auf der Seite des gereizten Nerven, so dass die Raphe nach der betreffenden Seite beträchtlich hinübergezogen erscheint. Die muldenförmige Excavation scheint circa 0·5 *cm* breit und 1 *cm* hoch und verflacht sich noch weiterhin nach oben. Es soll hier gleich erwähnt werden, dass dieser Versuch bei den meisten Thieren vorausgeschickt wurde, und dass die Erscheinungen constant aufgetreten sind.

Nun wurde ein N. laryngeus medius durchschnitten, wobei der Arytaenoidknorpel eine geringe Zuckung im Sinne der Adduction macht, um sogleich wieder in die frühere Position zurückzukehren; beim Schlingacte sah man dieselbe Contraction des M. crico-thyreoideus, dieselbe Bewegung der Arytaenoidknorpel und der Stimmbänder nach innen, wie bei unversehrtem N. laryngeus medius; die tiefe Ausbuchtung der hinteren Rachenwand in der Höhe der Arytaenoidknorpel zeigte sich jedoch nur auf der nicht operirten Seite, die Raphe rückte von der Mittellinie nach der intacten Seite hinüber und die Excavation der correspondirenden Stelle blieb auf der operirten Seite aus. Höher oben buchtete sich die hintere Rachenwand auch auf dieser Seite aus, wenn auch in etwas geringerem Masse; die Verengerung erfolgte wie beim normalen Schlingact. Wurde das periphere Ende des durchschnittenen N. laryngeus medius gereizt, so trat nebst Adduction des Arytaenoidknorpels die Ausbuchtung der hinteren Rachenwand auf dieser Seite wieder auf.

Nach Durchschneidung des N. laryngeus medius der anderen Seite verblieb die Raphe beim Schlingact in der Mittellinie, die tiefe Excavation im unteren Theile des Rachens entfiel auf beiden Seiten und war nur höher oben theilweise zu sehen, konnte jedoch prompt auf jeder Seite durch Reizung des peripheren Nervenendes hervorgerufen werden.

Durchschneidung des N. laryngeus superior änderte an dem Verhalten des Kehlkopfinneren während des Schlingactes nichts und auch die hintere Rachenwand verhielt sich wie vorher, nur die Contraction des M. cricothyreoideus entfiel.

Schliesslich wurde der M. crico-thyreoideus von seiner unteren Ansatzstelle am Ringknorpel abgelöst; es änderte sich jedoch beim Schlingacte nichts und weder bei Reizung des laryngeus superior noch des laryngeus medius war eine Bewegung im Inneren des Kehlkopfes vorhanden, bloss die Ausbuchtung der hinteren Pharynxwand war in der Höhe des Arytaenoidknorpels auf der Seite des gereizten peripheren Endes des N. laryngeus medius zu sehen.

In der oben beschriebenen Anordnung wurde der Versuch einige Male und stets mit demselben Resultate wiederholt und auch bei kleinen Thieren und tiefer Narkose waren die Erscheinungen deutlich ausgeprägt, wenn auch häufig der Schling-

act so rasch vor sich ging, dass eine Controle der einzelnen Bewegungen bedeutend erschwert wurde.

Die Einwirkung des Schlingactes auf die Pulsfrequenz und den Einfluss der Reizung und Durchschneidung der Nerven auf die Herzthätigkeit habe ich jetzt nicht in den Kreis meiner Betrachtungen gezogen.

Versuch 8. Ein weiterer Versuch bestand darin, dass bei einem Kaninchen nach Spaltung der Membrana thyreohyoidea beide Nn. laryngei superiores und medii und der N. laryngeus inferior der linken Seite durchschnitten wurde, so dass Cadaverstellung dieses Stimmbandes eintrat. Beim Schlingact blieb das Kehlkopfinnere auf der ganz gelähmten Seite nahezu ganz ruhig und es waren nur kleine Bewegungen zu sehen, vielleicht infolge der Bewegungen des Arytaenoidknorpels der anderen Seite, vielleicht wegen des Übertrittes von Fasern des intacten N. laryngeus recurrens über die Mittellinie; die Erweiterung im unteren Theile des Rachens war nicht vorhanden.

Nach Durchschneidung des zweiten N. laryngeus recurrens blieb das Kehlkopfinnere vollkommen ruhig, die Stimmbänder verharrten auch beim Schlingact in Cadaverstellung und schlossen einen schmalen Spalt zwischen sich ein. Ein Verschluss der Stimmritze kam nicht zustande, im Gegensatze zu Longet,[1] der angibt, dass der Verschluss der Glottis auch dann erfolge, wenn alle Kehlkopfnerven gelähmt sind; er erklärt das Zustandekommen des Verschlusses durch Zusammendrücken der Schildknorpelplatten bei gleichzeitiger Bewegung des Kehlkopfes nach vorne und oben; freilich kannte er den N. laryngeus medius noch nicht, der allein auch noch eine Adduction zu bewirken vermag.

Versuch 9. Weiters wurden bei einem tracheotomirten Kaninchen nach Spaltung der Membrana thyreohyoidea alle sechs Kehlkopfnerven herauspräparirt. Es soll hier eingeschaltet werden, dass in diesem, wie in allen vorhergehenden und nachfolgenden Versuchen beim Kaninchen und Hunde stets Athembewegungen der Stimmbänder vorhanden waren. Diesbezüglich verhält sich nämlich der Kehlkopf des Menschen anders, denn Semon[2] fand, dass die Glottis bei mehr als 80 Procent der Erwachsenen beider Geschlechter während der ruhigen Athmung ein fast oder ganz unbewegliches gleichschenkeliges Dreieck bildet.

Nach Durchschneidung des N. laryngeus recurrens der linken Seite trat, wie erwartet wurde, Medianstellung des Stimmbandes dieser Seite ein, beim Schlingact wurde der intacte Arytaenoidknorpel kräftig adducirt und

[1] Longet, l. c.

[2] Semon, On the position of the vocal cords in quiet respiration in man and on the reflex tonus of their abductor muscles. Proceedings of the royal society. 1890., vol. 48, p. 403.

nach vorne geneigt, während die Vorneigung des Arytaenoidknorpels der operirten Seite nur eine minimale war, so dass die Lücke zwischen der hinteren Rachenwand und den Arytaenoidknorpeln, die in den Oesophaguseingang führende Öffnung asymmetrisch erschien; sie war im sagittalen Durchmesser auf der operirten Seite etwas kleiner, weil sie hier durch die Vorwärtsbewegung des Arytaenoidknorpels nicht vergrössert wurde, wie dies beim normalen Schlingacte der Fall ist und auf der intacten Seite deutlich zu sehen war.

Durchschneidung des N. laryngeus superior der linken Seite ändert nichts an dem vorherigen Bilde, wird jedoch der linke N. laryngeus medius durchschnitten, so entsteht Cadaverstellung, weil die adducirende Wirkung des M. crico-thyreoideus entfällt — Wagner;[1] die hintere Rachenwand buchtet sich beim Schlingact in der Höhe der Arytaenoidknorpel auf der operirten Seite nicht aus und die Raphe wird nach der intacten Seite hinübergezogen.

Nun wird der rechte N. laryngeus inferior durchschnitten, es entsteht Medianstellung des Stimmbandes dieser Seite und der Arytaenoidknorpel bewegt sich beim Schlucken nach innen und hinten, während der Arytaenoidknorpel der anderen Seite ganz unbeweglich bleibt. Die Lücke im unteren Theil des Rachens erscheint nun auch auf dieser Seite im sagittalen Durchmesser geringer.

Nach Durchschneidung des rechten N. laryngeus superior wird die Excursion des Arytaenoidknorpels nach innen und hinten geringer und wird auch der letzte intacte Kehlkopfnerv, der rechte N. laryngeus medius durchschnitten, so entsteht auch hier Cadaverstellung des Stimmbandes; das ganze Kehlkopfinnere bleibt beim Schlingact unbeweglich, die Annäherung des Ring- und Schildknorpels entfällt vollständig und ebenso die muldenförmige Excavation der hinteren Rachenwand im Niveau der Arytaenoidknorpel, die jedoch durch Reizung des peripheren Endes der durchschnittenen N. laryngei medii erzeugt werden kann.

Eine Wiederholung dieses Versuches an Kaninchen und Hunden ergab dieselben Erscheinungen. Es wurden auch noch einige Versuche mit geringen Abweichungen in der Reihenfolge der Durchschneidungen gemacht, aber die Deductionen ergaben dieselben Resultate, wie die eben beschriebenen Versuchskategorien.

Demnach entsteht beim Schlingacte an der hinteren Rachenwand in der Höhe zwischen Zungenbein und Basis der Arytaenoidknorpel constant eine Ausbuchtung, die unten in einer Höhe von 1 — 1·5 *cm* besonders deutlich ausgesprochen ist; der

---

[1] Wagner, Die Medianstellung des Stimmbandes bei Recurrenslähmung. Virch. Arch., 1890, Folge XI, Bd. X, S. 437.

untere Theil der Ausbuchtung tritt auch bei Reizung des N. laryngeus medius auf, entfällt jedoch nach Durchschneidung desselben beim Schlingacte, während oben der seichtere Theil der Excavation dabei noch zustande kommt. An der Stelle, wo die Ausbuchtung nach Ausschaltung des N. laryngeus medius entfällt, inserirt sich das untere Ende des fächerförmig ausgebreiteten M. stylopharyngeus; dieser Theil des Muskels wird also vom N. laryngeus medius versorgt.

Demnach treten beim Schlingacte nicht nur die Zungen- und Zungenbeinmuskeln in Action, sondern es contrahiren sich nebst den vom N. laryngeus recurrens versorgten Adductoren des Kehlkopfes — ob auch eine nicht zum Ausdruck kommende Anspannung des M. crico-arytaenoideus posticus vorhanden ist, haben wir nicht geprüft — auch der M. crico-thyreoideus und nebst den Constrictoren des Rachens insbesondere auch der M. stylopharyngeus.

Die nun folgenden Versuche wurden gemacht, um die beschriebenen Bewegungen, namentlich die active Erweiterung des Rachens und ihre Beziehungen zur Function der Constrictoren, zum Kehlkopfe und zur Schluckmasse zu studiren. Zur graphischen Aufnahme der Bewegungen einzelner Stellen benützte ich die Marey'sche Schreibkapsel, Tambour enrégistreur und eine mit derselben mittelst eines Gummischlauches in Verbindung stehende Aufnahmskapsel, Tambour récepteur. An der Membran der letzteren war ein 10—15 *cm* langer, nach Bedarf auch längerer Seidenfaden, und an diesem eine Serre-fine befestigt. Letztere bestand aus einem circa 1 *cm* langen, dünnen Hakenpincettchen, dessen federnde Branchen durch Darüberschieben eines Ringes geschlossen werden konnten. Waren die Pincettchen, nachdem man sie in die betreffende Stelle eingehakt hatte, fixirt, so wurde die Aufnahmetrommel auf einem Stativ derart verschoben und festgestellt, dass der Seidenfaden mässig gespannt war und darauf geachtet, dass die Membran der Luftkapsel möglicht senkrecht auf die zu erwartende Bewegungsrichtung der betreffenden Stelle zu liegen komme. Damit der Seidenfaden auch ohne stärkeren Zug gerade bleibe und

störende Knickungen vermieden werden, wurde er tagsvorher befeuchtet, durch geringe Belastung gerade gespannt und in dieser Lage getrocknet.

Der Schreibhebel der Schreibkapsel zeichnete die empfangenen Eindrücke auf einen berussten Kymographioncylinder. Durch einen an dem Seidenfaden ausgeübten Zug wurden die Aufnahmekapseln aufgebläht und der Schreibhebel zeichnete eine Curve nach abwärts; bewegte sich der angehakte Theil gegen die Aufnahmekapsel hin, so retrahirte sich die leichtgespannte Membran und es entstand eine positive Marke. Bei den vorliegenden Versuchen kam die Bewegung der Arytaenoidknorpel und der hinteren Rachenwand, und zwar in der Höhe des Kehlkopfes, vergleichsweise aber auch höher oben, im Niveau des Zungenbeins in Betracht; demnach wurden zwei bis drei in gleicher Anordnung angebrachte Aufnahms- und Schreibkapseln in Anwendung gebracht.

Nun musste auch dafür gesorgt werden, dass zufällige Bewegungen des untersuchten Thieres und die Bewegungen des beim Schlingacte heraufsteigenden Kehlkopfes ausgeschaltet werden. Zu diesem Behufe wurde eine 10 *cm* lange Stahlnadel von 2 *mm*, beim Hunde von 3 *mm* Dicke quer durch die Schildknorpelplatten gestossen und beiderseits mittelst senkrecht gestellter, dicker Messingstäbe, in welche sie fest geschraubt wurden — ebenfalls mittelst Schrauben an dem Operationstische fixirt.

Versuch 10. Behufs graphischer Aufnahme der Bewegungen, welche die Erweiterung im unteren Theile des Rachens bedingen, nämlich der Ausbuchtung der hinteren Pharynxwand nach hinten aussen und der Vorwärtsbewegung der Arytaenoidknorpel wurde bei einem narkotisirten und tracheotomirten Kaninchen ein N. laryngeus superior herauspräparirt, die Membrana thyreo-hyoidea gespalten, die Fixirungsnadel in der Höhe der Taschenbänder nahe der vorderen Commissur durch die Schildknorpelplatten gestossen und ein Pincettchen an die Spitze eines Arytaenoidknorpels gehängt, mit einem zweiten hingegen das Muskelstratum der hinteren Rachenwand auf derselben Seite in der Höhe des Santorinischen Knorpels, seitlich von der Medianlinie durch die Schleimhaut hindurch gefasst. Die Seidenfäden wurden durch Verschieben der Aufnahmskapseln auf dem Stativ mässig gespannt und die Schreibhebel derart gestellt, dass ihre Spitzen möglichst senkrecht übereinander zu stehen kamen.

Beim Schlingacte zeichnete der Schreibhebel des Arytaenoidknorpels auf dem rotirenden Cylinder eine Curve nach oben und der des Pharynx nach unten — Fig. 1, — d. h. es fand an beiden Stellen eine active Bewegung statt, eine Bewegung des Aryknorpels nach vorne und ein Ausweichen der hinteren Rachenwand nach hinten. Der positive Ausschlag war nicht sehr gross, weil der Arytaenoidknorpel durch die primäre Anspannung des Seidenfadens schon an und für sich etwas nach vorne gezogen wurde und aus demselben Grunde war in diesem Falle die der Excavation folgende Zusammenschnürung nicht markirt.

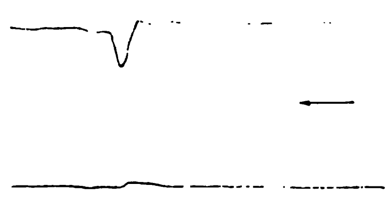


Fig. 1. Schluckmarken des Arytaenoidknorpels (unten) und des unteren Abschnittes der hinteren Rachenwand (oben).

Versuch 11. Wegen der langen Vorbereitung und der langen Dauer des Versuches wurde das Thier zu weiteren Experimenten ungeeignet; wir haben daher in einem zweiten Versuche ein grosses Kaninchen ebenso präparirt, überdies aber den Schildknorpel in der Medianlinie gespalten, beide Platten mit der Nadel durchstochen und nebst einem Arytaenoidknorpel und der hinteren Rachenwand in der Höhe desselben, diese auch in der Höhe des Zungenbeins seitlich von der Medianlinie mit Pincettchen gefasst. Fig. 2. Die unterste Curve mit der Marke nach oben gehört dem Arytaenoidkorpel, die mittlere mit der Marke nach unten und dem nachfolgenden geringen Ausschlag nach oben dem unteren Theile des Rachens und die obere Curve mit der Marke in demselben Sinne wie die vorige dem oberen Theile der hinteren Rachenwand; nur ist da der negative Ausschlag geringer. Um zu ermitteln, welche Bewegung der anderen vorausgeht, liess ich den Cylinder rascher rotiren und es ergab sich, dass die Bewegung der unteren Insertionsstelle des M. stylopharyngeus zumeist der Vorwärtsbewegung der Arytaenoidknorpel voraus ging, dann folgte gewöhnlich die Excavation des oberen Theiles der hinteren Rachenwand oder sie trat gleichzeitig mit der unteren Ausbuchtung auf und schliesslich trat die Verengerung des Rachens, die Contraction des mittleren und unteren Schlundschnürers nahezu gleichzeitig auf.

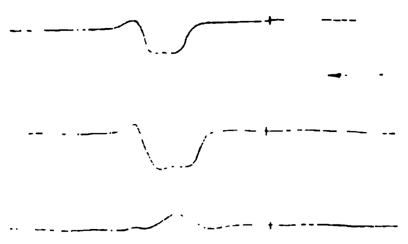


Fig. 2. Schluckmarken des Arytaenoidknorpels (unten) und der hinteren Rachenwand im unteren (Mitte) und oberen Abschnitte (oben).

Beim Hunde, an dem der Versuch in derselben Anordnung gemacht wurde, waren die Curven nicht so rein. Die Thiere

machten oft Nebenbewegungen, so dass Beginn und Ende des Schlingactes nicht immer gut markirt waren. Auch die technischen Schwierigkeiten waren nicht nur wegen der häufig starken Blutungen, sondern namentlich auch wegen der geringen Höhe der Membrana thyreo-hyoidea beim Hunde grösser, so dass nebst dem Schildknorpel auch das Zungenbein gespalten werden musste.

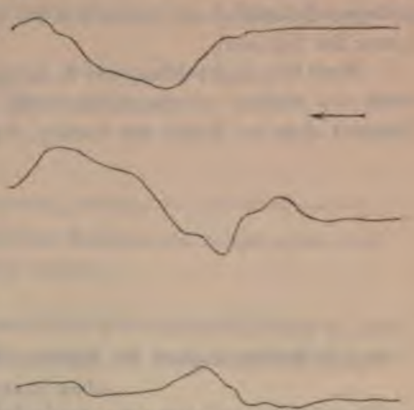


Fig. 3. Schluckmarken des Arytaenoidknorpels (unten) und der hinteren Rachenwand im unteren (Mitte) und oberen Abschnitte (oben).

Auch hier schrieb der Arytaenoidknorpel eine positive und der Rachen an beiden Stellen eine negative Marke mit nachfolgendem positivem Ausschlag. Fig. 3. Die Erweiterung des Rachens trat im unteren Theile zumeist früher auf, als im oberen; mitunter erfolgte sie gleichzeitig an beiden Stellen und nichtselten oben früher als unten. Zuweilen war eine geringe Vorzuckung der Constrictoren des Rachens, eine leichte Erhebung der Curve vor der Excavationsmarke zu sehen. Die Ausbuchtung der hinteren Rachenwand in der Höhe des Kehlkopfes und die Vorwärtsbewegung der Arytaenoidknorpel traten gleichzeitig auf und schliesslich erfolgte die Verengerung des Rachens oben und unten beinahe zur selben Zeit.

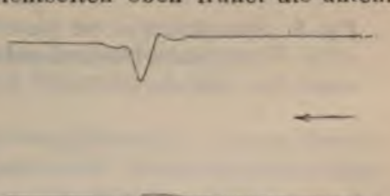


Fig. 4. Schluckmarken des Arytaenoidknorpels (unten) und der hinteren Rachen unten (oben).

Versuch 12. Ein weiterer Versuch bestand darin, dass bei einem ebenso präparirten Kaninchen die Nn. laryngei superiores und medii blossgelegt und vorerst bloss die Spitzen eines Arytaenoidknorpels und der Rachen hinter demselben in die Pincette eingeklemmt wurden, so dass nachzu dieselben Curven aufgenommen wurden wie in Fig. 1 — Fig. 4, und dass dann die Klemme vom Arytaenoidknorpel ausgehängt und an der

hinteren Rachenwand seitlich von der Mittellinie etwas unterhalb vom Niveau des Zungenbeins befestigt wurde. Beim Schlingacte zeichneten beide Stellen eine Marke nach unten, Fig. 5. Der obere Theil der hinteren Rachenwand — in der Figur unten — gab auch einen nachfolgenden geringen Ausschlag nach oben, was bei der Curve des unteren Theiles nicht immer der Fall war.

Nach Durchschneidung des N. laryngeus medius, u. zw. nicht auf der Seite des fixirten Arytaenoidknorpels zeichnete der obere Theil des Rachens dieselbe Marke wie vorher, Fig. 6, während der Ausschlag des

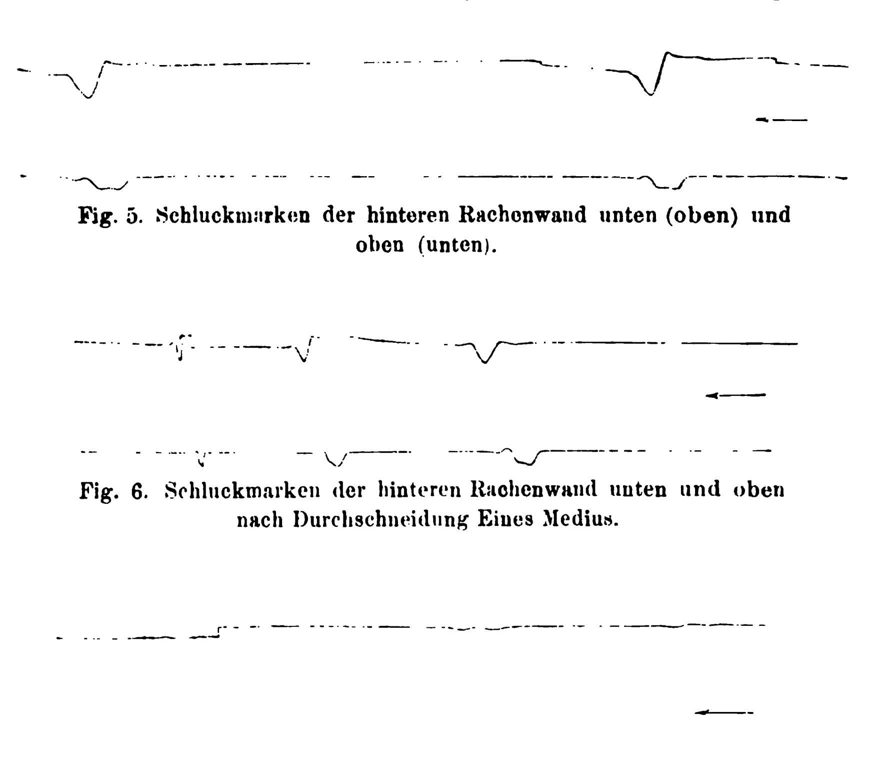


Fig. 5. Schluckmarken der hinteren Rachenwand unten (oben) und oben (unten).

Fig. 6. Schluckmarken der hinteren Rachenwand unten und oben nach Durchschneidung Eines Medius.

Fig. 7. Schluckmarken der hinteren Rachenwand unten (oben) und oben (unten) nach Durchschneidung beider N. laryngei medii.

unteren Theiles (in der Figur oben) geringer wurde. Nun wurde auch der zweite N. laryngeus medius durchschnitten und die Ausschläge blieben beim Schlingact unten ganz aus, Fig. 7, nur der Schlundschnürer zeichnete oft eine kleine Marke nach oben, während sich die Marke des oberen Theiles der hinteren Rachenwand gleich blieb.

Versuch 13. An einem anderen Kaninchen wurden von denselben Stellen bei unversehrtem N. laryngeus medius Schluckmarken geschrieben, Fig. 8. Nach Durchschneidung des N. laryngeus medius auf jener Seite, auf der die Serre-fine befestigt war, wurden noch geringe negative Marken geschrieben, die nach Durchschneidung des zweiten N. laryngeus medius

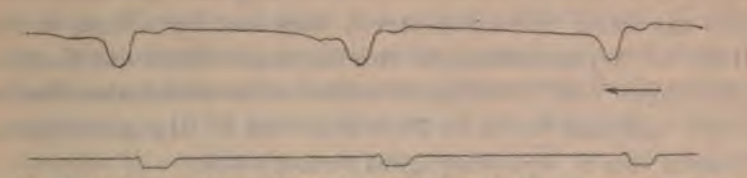


Fig. 8. Schluckmarken der hinteren Rachenwand unten (oben) und oben (unten).

ganz entfielen. Wurde das periphere Ende des durchschnittenen N. laryngeus medius auf der fixirten Seite gereizt, so wurden Ausschläge nach unten geschrieben, Fig. 9.

Nun wollte ich noch den M. stylopharyngeus vom Processus styloideus ablösen; da jedoch dieser nicht gut freigelegt werden konnte, so ging ich mit der Fingerspitze bis an den gut tastbaren und beweglichen Griffelfortsatz mit möglichster Schonung heran und löste ihn mit dem Fingernagel

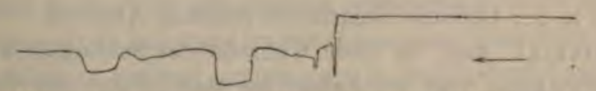


Fig. 9. Reizung des peripheren Endes des durchschnittenen N. laryngeus medius. Ausschlag des unteren Pharynxabschnittes nach unten.

von dem Processus jugularis des Hinterhauptbeines ab; nachdem dasselbe auch auf der anderen Seite vorgenommen wurde, konnten beim Schlucken weder oben noch unten Schluckmarken nach unten geschrieben werden und es entstanden bloss geringe Erhebungen der Curve. Dass der Processus styloideus sammt dem Muskelansatz abgelöst und die anderen Gebilde nicht gequetscht waren, konnte bei der gleich darauf vorgenommenen Obduction constatirt werden.

Es wird also durch die graphische Aufnahme bestätigt, dass die Erweiterung des Rachens in seinem unteren Theil nach Durchschneidung des N. laryngeus medius entfällt. Dass die Ausschläge geringer wurden, auch wenn der N. laryngeus medius der anderen Seite ausgeschaltet wurde, hat seinen Grund entweder darin, dass sich eine Seite der Wirkung des anderen M. stylopharyngeus nicht entziehen kann, oder dass Nervenfasern die Mittellinie überschrei-

ten; aus diesem Grunde bekam ich auch noch Ausschläge (Vers. 14), nachdem der N. laryngeus medius dieser Seite durchschnitten war. Dass es der M. stylopharyngeus ist, der die Erweiterung des Rachens bewirkt, geht daraus hervor, dass sie ausbleibt, wenn dieser Muskel von seinem Ansatze abgelöst wird und ebenso geht aus diesen Versuchen hervor, dass nur der untere, in der Höhe der Arytaenoidknorpel sich inserirende Theil des M. stylopharyngeus vom N. laryngeus medius seine motorischen Fasern erhält, und dass der obere Theil nicht vom N. laryngeus medius, sondern vom N. stylopharyngeus versorgt wird.

B. Druckverhältnisse im Kehlkopfe, in der Luftröhre und im unteren Rachenabschnitte während des Schlingactes.

Es lag nahe, anzunehmen, dass die beobachteten Muskelactionen, namentlich die Ausbuchtung der hinteren Rachenwand auf die Druckverhältnisse im Rachen und im Vorhofe des Kehlkopfes wesentlich einzuwirken vermögen; ich habe daher eine Reihe von manometrischen Messungen vorgenommen.

Über die Druckverhältnisse im Rachen und der Luftröhre existiren in der Literatur namentlich folgende Angaben:

Maissiat[1] sagt, es finde während des Schlingactes in der Mundrachenhöhle eine Druckabnahme statt infolge der Vor- und Aufwärtsbewegung des Zungenbeins und des Kehlkopfes.

Guinier[2] gibt an, dass sich eine Saugwirkung seitens des erweiterten und gehobenen Rachens auf den Bissen geltend mache, und dass dieser infolge dessen die Gegend der Epiglottis und des Larynx rasch passirt.

Carlet[3] fand im Rachen und in der Mundhöhle im Beginne des Schlingactes, ja ehe der Bissen die Mundhöhle verlassen hat, eine Druckverminderung und leitete sie von einer Hebung des Gaumensegels ab. Dieser Druckstand bleibt in der Mundhöhle bis zur Beendigung des Schlingactes auf constanter Höhe. Sobald

---

[1] Maissiat, Quel est le mécanisme de la déglutition? Thèse de doctorat. Paris, 1838.

[2] Guinier, Nouvelles recherches expérimentales sur le véritable mécanisme de la déglutition normale. Comptes rendus, 1865, II., p. 267.

[3] Carlet, Sur le mécanisme de la déglutition. Comptes rendus, LXXIX., p. 1013—1014 und LXXXV., p. 295—297.

die vorderen Gaumenbögen passirt sind, bildet die Zunge hier einen hermetischen Schluss, woraus auch folgt, dass die Stimmritze vom Beginn des Schlingactes an, geschlossen ist.

Arloing[1] constatirt, „qu'au moment d'une déglutition il y a 1° refoulement de l'air dans les cavités nasales, puis aspiration brusque, 2° resserrement du pharynx, puis relâchement, 3° dilatation, puis constriction de l'origine de l'oesophage" und sagt, die Druckverminderung im Brustraume während des Schlingactes sei im Stande, „1° au debut, faire sentir ses effets sur le fond du pharynx et concourir à y appeler le bol; 2° en tendant l'oesophage, fixer la région postéro-inférieure du pharynx pendant que le larynx se porte en avant et en haut, et concourir à dilater le fond de l'arrière-bouche, 3° maintenir plus exactement appliquées les unes contre les autres soit les pièces qui constituent l'entrée du pharynx, soit les cordes vocales."

„L'ampliation du fond du pharynx est une cause qui aide à l'introduction du bol dans l'oesophage. En plaçant une ampoule entre la base de la langue et la face inférieure du voile du palais du cheval, nous avons parfaitement constaté la dépression que signale M. Carlet: elle était la conséquence toute naturelle du refoulement de l'air dans les cavités nasales; mais cette dépression très-faible se confond bientôt avec la dépression pharyngienne."

„La diminution de la pression trachéo-bronchique pouvait s'attribuer à deux causes: à la dilatation de la partie supérieure de la trachée au moment de l'ascension du larynx, ou bien au soulevement de quelque partie des parois thoraciques. La première cause doit être écartée. Il est vrai, que si l'on enregistre l'ascension du larynx, on constate qu'elle coincide avec la chutte de la pression trachéale; mais cette chutte de la pression va en diminuant de bas en haut. De plus, si l'on isole la partie supérieure de la trachée de manière à la laisser en communication avec le pharynx seulement, on observe que la pression y augmente pendant qu'elle diminue du côté de la poitrine. Il faut donc se rattacher à la seconde hypothèse."

---

[1] Arloing, Application de la méthode graphique à l'étude de quelques points de la déglutition. Comptes rendus, 1874, 2. Nov. und 1875, 24. Mai.

Aus einer Reihe von Versuchen, die **Kronecker**, **Falk** und **Meltzer**[1] gemacht haben, geht hervor, dass der Bissen nicht durch peristaltische Bewegung durch den Oesophagus hindurch getrieben wird, sondern dass der Druck in der luftdicht geschlossenen, einem Spritzenraume vergleichbaren Rachenhöhle, deren Stempel Zungenwurzel und Kehlkopf bilden, genügt, um die Schluckmasse in den schlaff zusammengelegten Oesophagus zu verdrängen, während die Constrictoren des Pharynx und das straff gespannte Velum relativ starre Resistenz bieten, dass die Verengerung des Raumes zwischen M. Mylohyoideus und Gaumen den Druck, der durch den Zug der Mm. hyoglossi gesteigert wird, erhöht, so dass flüssige und weiche Speisen durch die ganze Schluckbahn bis in den Magen hinausgespritzt werden, bevor Contractionen der Pharynx- und Oesophagusmuskeln sich geltend machen. Speisereste, die etwa an den Rachenwänden hängen bleiben, werden durch die nachfolgende Zusammenziehung der Pharynxconstrictoren nachgespritzt.

Meltzer hat beim Hunde den M. constrictor medius und inferior durchschnitten und gefunden, dass so operirte Thiere noch gut schlucken, aber nicht nachschlucken können, dass also die peristaltische Bewegung nur beim Hinabschlucken grosser Bissen eine Rolle spielt.

Kronecker und Falk legten ein Manometer durch den Mund auf den Zungengrund unter das Velum und fanden, dass die Marke beim Schlucken anstieg und dann wieder herabging: entsprechend dem Zurückgehen der Zungenwurzel in die ursprüngliche Lage.

---

[1] a) Kronecker und Falk, Über den Mechanismus der Schluckbewegung. Du Bois-Reymond's Arch., 1880, S. 296.
b) Meltzer, Über die Vorgänge beim Schlucken. Arch. f. Anat. u. Physiol., 1880, S. 446.
c) Kronecker und Meltzer, Über den Schluckmechanismus und dessen nervöse Hemmungen. Monatsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 1881, 24. Jänner.
d) Kronecker und Meltzer, Der Schluckmechanismus, seine Erregung und seine Hemmung. Arch. f. Anat. u. Physiol., 1883, Supplem. S. 328—362.
e) H. Kronecker, Die Schluckbewegung. Deutsche med. Wochenschrift, 1884, Nr. 16—24.

Kronecker und Meltzer haben gefunden, „dass, wenn der Ballon (des Manometers) im Oesophaguseingang liegt, die Marke der Curve immer negativ ist, d. h. dass der Ballon an dieser Stelle im Momente des Schluckens anfangs anstatt comprimirt zu werden, sich weiter erschlaffen kann“, was sie mit der Thätigkeit der Mm. genio- und thyreohyoidei und der Vor- und Aufwärtsbewegung des Kehlkopfes erklären.

Ich habe den Druck zum Theil im Kehlkopfe und in der Luftröhre und zum Theil im unteren Abschnitte des Rachens gemessen und graphisch aufgenommen. Anfangs kam ein zur bequemeren Application seitlich abgebogenes Glasröhrchen von 4—6*mm* Lichtung in Verwendung, an dessen olivenförmiges Ende ein Säckchen aus einer dünnen Gummimembran oder einem aufgeweichten Vogeldarm mittelst eines Seidenfadens befestigt wurde. Das Glasrohr wurde an mehreren Stellen mit Einschnürungen versehen, damit es sich beim Festbinden nicht verschiebe und herausgleite, und mittelst eines kurzen Gummischlauches mit einer Reihe von Glasröhren in Verbindung gebracht, die miteinander ebenfalls mit Gummischläuchen verbunden waren und mit Wasser gefüllt wurden; die Druckschwankungen wurden mittelst eines Manometers nach Basch auf den Kymographioncylinder übertragen. Da jedoch die Füllung dieses langen Schlauches schwierig und zeitraubend war und insbesondere da die Pendelbewegungen nur schwer vermieden werden konnten, so benützte ich später ein luftgefülltes Glasröhrchen, das mit einer Marey'schen Schreibkapsel in Verbindung gebracht wurde und dessen olivenförmiges, offenes Ende in den zu untersuchenden Raum eingefügt wurde. Stieg der Druck, so zeichnete der Schreibhebel eine Marke nach oben, — nach unten hingegen, wenn Druckabnahme stattfand.

Das Bild, das man von dem Schluckmechanismus und den Druckverhältnissen in der Schluckbahn bekommt, ist beim Leerschlucken reiner und durchsichtiger, als wenn Bissen geschluckt werden, weil bei diesen häufig durch ihre wechselnde Grösse und Form unübersehbare Complicationen eingeführt werden. Es wurde daher vorgezogen, die Versuchsthiere bei diesen Versuchen leer schlucken zu lassen.

Versuch 14. Bei einem Hunde wurde ein N. laryngeus superior herauspräparirt, die tiefe Tracheotomie gemacht und durch eine zweite, höher oben angelegte Öffnung in der Trachea das Glasröhrchen mit mässig gespannter Membran bis zu den Stimmbändern vorgeschoben und fest-

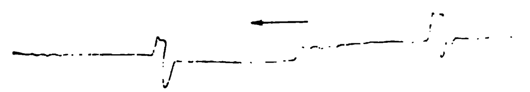


Fig. 10. Schluckmarke, Manometer in der Trachea (knapp unter den Stimmbändern).

gebunden. Durch vorherige Messung von aussen konnte man bestimmen, wie tief das Rohr eingeführt werden soll; übrigens konnte man das Ende des Glasrohres bei geringer Verschiebung desselben durch das Ligamentum conicum durchfühlen. Von dieser Stelle wurde beim Schlingact eine positive Marke mit negativem Vorschlag geschrieben, Fig. 10, und auch nachdem ich das an das Glasrohr befestigte Stück der Luftröhre unter Schonung der Nn. laryngei recurrentes von der vorderen Oesophaguswand abgelöst habe, um den Einfluss der Speiseröhre und einen etwaigen directen Druck auf die Trachea auszuschalten, konnten dieselben Curven geschrieben werden, Fig. 11. Wurde jedoch das Glasrohr zurückgezogen und von den Stimmbändern entfernt, so entfiel der negative Vorschlag und es wurde bloss eine positive Marke geschrieben.

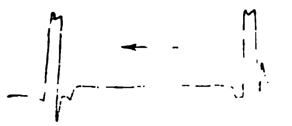


Fig. 11. Schluckmarke, Manometer in der vom Oesophagus abgelösten Trachea (knapp unter den Stimmbändern).

Versuch 15. Bei einem anderen Hunde wurde nach Blosslegung eines oberen Kehlkopfnerven der Oesophagus auf der linken Seite herauspräparirt, um denselben ein starker Seidenfaden herumgeführt und durch eine Öffnung ein offenes, mit der Schreibkapsel verbundenes Glasrohr bis zur



Fig. 12. Schluckmarke. Manometer im Oesophaguseingang in der Höhe der Arytaenoidknorpelspitzen.

Fig. 13. Schluckmarke. Manometer im Oesophagus unterhalb der Spitzen der Arytaenoidknorpel.

Höhe der Arytaenoidknorpel vorgeschoben und festgebunden. Von hier wurde eine negative Schluckmarke mit nachfolgendem positivem Ausschlag in ähnlicher Weise geschrieben, Fig. 12, wie aus der Luftröhre, knapp unter den Stimmbändern; man konnte auch sehen, dass — nachdem das

Thier allmälig Speichel in das Rohr hineingeschluckt hatte — derselbe vorerst aspirirt und dann nach aussen getrieben wurde. Der erhöhte Druck in den Luftkapseln wurde nach jedem Schluckacte durch Öffnen eines Ventils verringert und ausgeglichen. An einer nicht genau bestimmbaren Stelle —

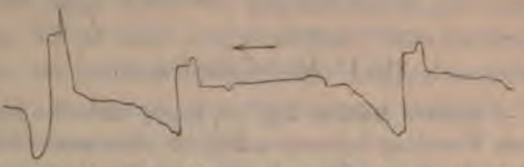


Fig. 14. Schluckmarke. Manometer im Rachen in der Höhe des Zungenbeins.

etwas unterhalb der Spitzen der Arytaenoidknorpel gelang es mitunter ausschliesslich negative Schluckmarken zu bekommen, Fig. 13. Wurde jedoch das Glasrohr höher in den Rachen hinaufgeschoben, so stieg die Curve zuerst an und senkte sich erst nachher. Fig. 14.

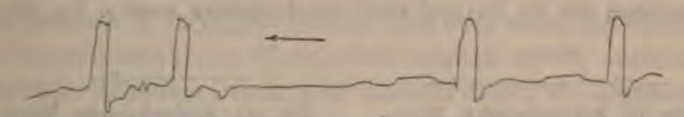


Fig. 15. Schluckmarke. Manometer knapp unter den Stimmbändern.

Versuch 16. Ein weiterer Versuch wurde am Kaninchen gemacht, das in derselben Weise präparirt wurde, wie der Hund, nur dass die beiden Nn. laryngei medii blossgelegt und ein dünneres, ebenfalls offenes Glasrohr in Verwendung kam. Dieses wurde durch eine Trachealfistel eingeführt, bis zu den Stimmbändern vorgeschoben und eingebunden. Auch da trat Druckabnahme mit nachfolgender Drucksteigerung auf, Fig. 15 und der negative Ausschlag ging der Erhebung der Curve oft um ein Beträchtliches voraus. Wurde jedoch das Rohr, wenn auch nur ein wenig zurückgezogen, so trat ebenso, wie an allen übrigen Stellen der Trachea, nur positiver Druck auf. Mitunter war aber auch an diesen Stellen ein negativer Vorschlag vorhanden. Dann wurden beide Nn. laryngei medii durchschnitten, und es traten auch knapp unter den Stimmbändern nur positive Schluckmarken auf, während die negativen Vorschläge ausblieben. Fig. 16.

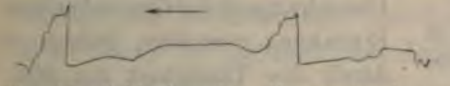


Fig. 16. Schluckmarke. Manometer knapp unter den Stimmbändern, Medii durchschnitten.

Die Grösse der Ausschläge war nicht bei allen Versuchsthieren gleich, wie z. B. Fig. 17 und 18 erstere vor, letztere nach Durchschneidung der Nn. laryngei medii zeigen.

Versuch 17. Um zu ermitteln, warum knapp unter den Stimmbändern negativer Vorschlag vorhanden ist, habe ich vorerst aus der Trachea bei intacten Nerven geschrieben und überall bis zum Ligamentum crico-thyreoideum hinauf in der Regel, wenn auch nicht ausnahmslos — ebenso wie im

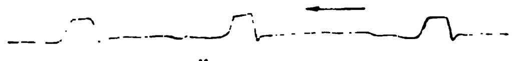


Fig. 17. Ähnlich wie Fig. 15.

Versuch 16 — positive Marken, Fig. 19, knapp unter den Stimmbändern mit negativem Vorschlag bekommen. Fig. 20. Nun wurde der Recurrens einer später beider Seiten durchschnitten und die negativen Vorschläge traten auch unten in der Trachea constant auf, Fig. 21; sie änderten sich

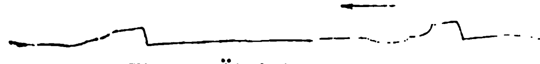


Fig. 18. Ähnlich wie Fig. 16.

auch nicht, nachdem durch die Schildknorpelplatten eine starke Nadel gestossen wurde, damit der Kehlkopf fixirt werde, sie entfielen jedoch überall, nachdem die Nn. laryngei medii durchschnitten wurden. Fig. 22.



Fig. 19. Schluckmarke. Manometer in der Trachea.

Fig. 20. Schluckmarke. Manometer knapp unter den Stimmbändern.

Es wurde von vielen Forschern angegeben, dass im unteren Theile des Rachens eine Druckabnahme stattfindet und dass diese davon herrühre, dass sich der Oesophagus in der Gegend seines Einganges erweitert, indem er durch die Thätigkeit der Mm. genio- und thyreohyoidei geöffnet wird. Nun ergaben aber die bisherigen Versuche, dass die Druckabnahme im Beginne des Schlingactes von der Contraction des

Fig. 21. Schluckact. Manometer in der Trachea. Durchschneidung des N. laryngeus recurrens.

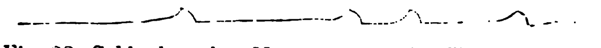


Fig. 22. Schluckmarke. Manometer in der Trachea recurrens und Mediusdurchschneidung.

unteren Theiles des M. stylopharyngeus herrührt, dass sie in derselben Weise fortbesteht, auch wenn die Vor- und Aufwärtsbewegung des Kehlkopfes unmöglich gemacht wird und dass sie

entfällt, wenn der N. laryngeus medius ausser Function gesetzt wird, auch wenn die Mm. genio- und thyreohyoidei intact bleiben. Der M. stylopharyngeus erweitert demnach den Rachen activ, und bedingt auf diese Weise die Druckabnahme und eine Art Saugbewegung. Es ist auch ausgeschlossen, dass die Druckabnahme etwa von der Schluckathmung, der Inspirationsbewegung des Zwerchfells zu Beginn des Schlingactes herrührt, da ich die Lunge stets ausgeschaltet hatte.

Der negative Druck pflanzt sich aus dem Rachen in die Luftröhre nicht fort, und dementsprechend fand auch Arloing in der Luftröhre nur positiven Druck; nur dann, wenn die Stimmritze nach Durchschneidung des N. laryngeus recurrens offen bleibt, oder wie bei manchen Versuchen durch das hoch hinaufgeschobene Glasrohr mechanisch offen erhalten wird, macht er sich auch da bemerkbar; allerdings entstand nicht selten auch bei intactem N. laryngeus inferior, und auch wenn die Stimmritze nicht auf mechanische Weise offen erhalten wurde, unten in der Luftröhre negativer Druck; doch muss für diese Fälle angenommen werden, dass es entweder normale Schlingacte gibt, bei denen die Glottis offen bleibt, oder, was wahrscheinlicher, dass nicht jeder Schlingact in gleicher Weise zustande kommt und dass er sich manchesmal unvollständig abspielt. Der viel stärkere positive Druck in der Luftröhre hingegen entsteht durch die intensive Luftverdichtung oberhalb der Stimmbänder und durch Ausweichen der letzteren gegen die Luftröhre hin, so dass er sich nicht durch die Luftsäule ununterbrochen vom Rachen in die Trachea fortpflanzt.

Es soll noch bemerkt werden, dass man sich davor hüten muss, zur Auslösung des Schlingactes zu starke elektrische Ströme zu verwenden, weil dann nicht selten Stromschleifen auf das periphere Ende des N. laryngeus medius überspringen; auf diese Weise kann man negative Vorschläge bekommen, auch wenn dieser Nerv durchschnitten ist.

C. Schluckpneumonie als Folge der Durchschneidung des N. laryngeus medius.

Nun wurde die weitere Frage aufgeworfen, ob und welche Bedeutung diese Saugbewegung beim Mechanismus des Schling-

actes in Bezug auf das Hineingelangen von Speisen in den Kehlkopf haben könnte? Wir wissen, dass der Kehlkopf zahlreiche Schutzvorrichtungen gegen das Fehlschlucken besitzt, dass er unter die Zungenwurzel zu liegen kommt, dass die Glottis geschlossen und der Kehldeckel auf den Kehlkopfeingang niedergedrückt wird; es ist ferner bekannt, dass in der Sensibilität ein weiteres Schutzmittel gegeben ist, wodurch Speisen, die dennoch in den Kehlkopf gelangen, reflectorisch durch Hustenstösse herausbefördert werden und dass schliesslich das Athembedürfniss beim Schlucken wesentlich herabgesetzt wird — Longet; ist ja nach Marckwald[1] „die Athemhemmung, die Unterbrechung der Athmung während des Schluckens der wirksamste Schutz gegen die Gefahren des Verschluckens."

Nun ist bei Exner[2] die Thatsache verzeichnet, dass Kaninchen mit doppelseitiger Durchschneidung der Nn. laryngei medii nicht am Leben erhalten werden können. „So angenehm es mich überraschte", sagt Exner, „dass es möglich ist, Thiere mit beiderseitiger Durchschneidung des N. laryngeus superior hinlänglich lange am Leben zu erhalten, so unangenehm war ich davon berührt, dass die beiderseitige Durchschneidung des N. laryngeus medius nicht vertragen wurde." Während namentlich Kaninchen mit doppelseitiger Durchschneidung des N. laryngeus superior monatelang, und auch mit doppelseitiger Durchschneidung des N. laryngeus inferior bis zu sieben Monaten am Leben blieben, „vertrugen die Thiere beiderseitige Durchschneidung dieses Nerven (des N. laryngeus medius) am Pharynx nicht. Von sechs so Operirten erreichte Eines den zehnten Tag, die anderen waren noch früher gestorben. Von fünf Kaninchen, welchen diese Operation einseitig gemacht wurde, erhielt sich Eines 2 Monate, 8 Tage, ein anderes drei Monate."

Dieses Verhalten der Thiere dem schwächsten der Kehlkopfnerven gegenüber war insoferne auffallend, als dieser sich in seiner Function und Ausbreitung im Larynx, soviel bis jetzt bekannt war, mit einem anderen Kehlkopfnerven, dem N. laryn-

[1] Marckwald, Über die Ausbreitung und Erregung vom Schluckcentrum auf das Athemcentrum., Zeitschrift f. Biol., XXV., 1., 54.

[2] Exner, l. c.

geus superior theilt, und, wie anzunehmen war, daselbst nicht einmal eine selbständige Arbeit zu verrichten hat. Es wurde daher eine Reihe von Mediusdurchschneidungen vorgenommen, um zu sehen, woran diese Thiere zugrunde gehen.

Versuch 18. Bei einem narkotisirten, mittelgrossen Kaninchen wurden beide Nn. laryngei medii herauspräparirt, und nachdem durch elektrische Reizung die Abhängigkeit des M. crico-thyreoideus von denselben sichergestellt wurde, durchschnitten und die Hautwunde durch eine fortlaufende Naht geschlossen. Das Thier zeigte, nachdem es losgebunden wurde, keine auffälligen Erscheinungen; am nächsten Tage war jedoch leichte Dyspnoe, erhöhte Athemfrequenz und etwas Husten vorhanden. Die Auscultation, die mit einem Sthetoskop vorgenommen wurde, das mittelst eines langen Gummischlauches mit einem Thoraxgürtel in Verbindung war, ergab etwas erhöhte Pulsfrequenz und kleinblasige Rasselgeräusche, die Percussion jedoch keine Veränderungen. — Husten und Rasselgeräusche waren am dritten Tage geringer geworden und verschwanden nach zehn Tagen vollständig, während die Puls- und Athemfrequenz schon am fünften bis sechsten Tage auf die normale Höhe zurückging. Das Thier erholte sich und wurde behufs Nekroskopie nach drei Monaten durch Chloroforminhalation getödtet. Auf das Ergebniss der Section komme ich sogleich zu sprechen.

Fast zur selben Zeit wie das vorige, wurden noch einige Kaninchen in derselben Weise operirt, jedoch keines länger als acht Tage am Leben erhalten. Bei allen wurde unmittelbar nach der Durchschneidung der Nerven das Auftreten hochgradiger Dyspnoe und lauter und langer Exspirationen unter heftiger Bewegung der Nasenflügel beobachtet, während die Inspirationen nicht wesentlich verändert waren. Nach einer halben Stunde etwa wurde das Exspirium freier. Am zweiten Tage bekam die Dyspnoe einen inspiratorischen Charakter, Rasselgeräusche wurden hörbar und es stellte sich Husten ein. Der Puls wurde schon am zweiten bis fünften Tage arythmisch und oft aussetzend und die Thiere gingen, indem die Athemnoth noch bedeutend zunahm, nach drei bis acht Tagen zu Grunde. Die Section dieser Thiere ergab Pleuritis und Pericarditis fibrinosa (haemorrhagica) und croupöse Pneumonie, durch welche die unteren Lungenpartien ganz ausser Function gesetzt wurden; in der Luftröhre und in den Bronchien fibrinös-eitrige Massen, zwischen denselben kleine, feste Körperchen, die sich unter dem Mikroskop als Pflanzenfasern erwiesen, die

Schleimhaut stark geröthet und geschwellt, mitunter von Hämorrhagien durchsetzt und im Magen wechselnde Mengen von Nahrung.

Bei der Section des zuerst operirten und drei Monate nach der Operation getödteten Kaninchens wurden am Herzen und an den Lungen keine Veränderungen gefunden; der linke N. laryngeus medius war durchschnitten und am centralen Stumpfe ein Neurom vorhanden; rechts hingegen gingen vom Ramus pharyngeus zwei Nervenfäden ab — bisher wurde stets nur einer gesehen — von denen einer ebenfalls in einem Neurom endigte, also durchschnitten war, während der andere in seiner Continuität nirgends durchtrennt war und sich unter dem Mikroskope als normaler Nerv präsentirte. Dieser Faden scheint das Thier am Leben erhalten zu haben, indem er die Function des ganzen Medius, der also nicht vollständig verloren ging, übernommen hat; wenn auch dies anfangs, nach den Erscheinungen zu schliessen, nicht vollständig gelang, so hat er sich dennoch, da die Störung wahrscheinlich nicht sehr bedeutend war, allmälig gekräftigt und in die Function des ganzen Medius vollständig hineingewachsen.

Auf Grund dieser Durchschneidungsversuche kommt dem N. laryngeus medius eine wesentliche Rolle beim Mechanismus des normalen Schlingactes zu, da er den Organismus vor der Gefahr des Verschluckens schützt, das Hineingelangen der Speisen in den Kehlkopf hindert und das Entstehen einer Schluckpneumonie hintanhält.

Der N. laryngeus medius versorgt den M. crico-thyreoideus und den stylo-pharyngeus mit motorischen Fasern; der erstere wird aber auch vom N. laryngeus superior innervirt, und da Durchschneidung dieses Nerven nicht zu letalem Ausgange führt oder führen muss und der M. crico-thyreoideus sich während des Schlingactes auch nach Durchschneidung des N. laryngeus medius contrahirt, so werden wir — auch wenn angenommen wird, dass das Z u s a m m e n w i r k e n des M. crico-thyreoideus und des M. stylopharyngeus ein nothwendiges Postulat für das Zustandekommen des normalen Schlingactes bildet — zu der Annahme gedrängt, dass die L ä h m u n g des M. s t y l o p h a r y n g e u s und d e r Aus-

fall der Excavation im unteren Theile des Rachens die Ursache des Verschluckens ist.

Während der Bissen aus der Mundhöhle durch den erhöhten Druck weiter befördert wird, erweitert sich der Rachen activ in der Höhe des Kehlkopfes hinter dem Eingange desselben; dem Bissen wird Platz geschaffen und der Weg nach hinten unten gewiesen, so dass er durch die Druckabnahme vom Larynx abgelenkt und gegen den Eingang des Oesophagus angesaugt wird. Diese Function des M. stylopharyngeus, die Ansaugung, ist nebst den anderen, mehrfach erwähnten wesentlichen Momenten auch ein wesentlicher Factor beim Zustandekommen des normalen Schlingactes und eine weitere Schutzvorrichtung vor der Gefahr des Verschluckens, denn es leuchtet ein, dass diese Aspiration auch auf den Inhalt des Kehlkopfes wirken muss, so dass kurz ehe dieser geschlossen wird, oder falls ihn die Epiglottis nicht ganz verschliesst, der gasförmige und flüssige Inhalt desselben nach oben getrieben wird und durch diese seine Bewegung das Eindringen von Fremdkörpern verhindert.

Wie wir sahen, fanden auch Andere am Eingange des Oesophagus eine Druckabnahme, und Kronecker und Meltzer[1] erwähnen sie ausdrücklich; aber sie betrachten diese Druckverminderung, die sie von der Contraction der Mm. genio- und thyreohyoidei ableiten, für Nebenvorgänge und für unwesentlich beim Mechanismus des Schlingactes; „derartige Nebenvorgänge", sagen sie, „haben einige Physiologen .... als wesentliche Hilfsmittel des Schluckvorganges angesehen."

Es soll nicht gesagt werden, dass die fortbewegende Kraft, wie dies die Alten annahmen, bloss in einer Aspiration des Bissens zu sehen ist und dass der Bissen auch ohne den positiven Druck, der sich von der Mundhöhle aus fortpflanzt, in den Magen gelangen kann. Aber man muss nach dem, was wir gesehen, annehmen, dass die Druckabnahme ansaugend auf den Bissen wirkt, dass sie sich mit der Druckzunahme im Munde in einer für die Fortbewegung der Schluckmasse günstigen Weise combinirt, dass die active Erweiterung im unteren Theile des Rachens den Bissen vom Kehl-

[1] Kronecker und Meltzer, l. c.

kopfeingange ablenkt und dadurch im Vereine mit den übrigen Schutzvorrichtungen die Entstehung der Schluckpneumonie verhütet.

Ob beim Menschen ein analoges Verhalten stattfindet, und die dem Medius analogen Fasern ebenfalls den unteren Abschnitt des M. stylopharyngeus versorgen, soll jetzt dahingestellt bleiben.

III. Das retropharyngeale Zellgewebe und sein Verhalten während des Schlingactes.

Hinter dem Rachen, zwischen diesem und der vorderen Wirbelsäulenwand ist ein sehr lockeres Bindegewebe vorhanden. „Der in diesen Raum eingeführte Finger kann sich bequem (beim Menschen) in einer gewissen Breite oben hinauf bis zur Basis cranii, unten bis zur Brust hin bewegen; unter dem Ringknorpel wird der Spaltraum mit dem Oesophagus schmäler und umgibt hier das genannte Organ, er wird also circulär, aber auch hier ist die freieste Bewegung gegen die Wirbelsäule hin..... Der Raum geht direct in das hintere Mediastinum über.... Gegen den Gefässspalt ist er seitlich ziemlich fest geschlossen." — König.[1] Dieser uns hauptsächlich durch seine chirurgische Bedeutung wohlbekannte Raum wird durch die vorstehenden Untersuchungen physiologisch verständlich. Bekanntlich entstehen da häufig Abscesse, oft von grossem Umfange, die sich mit Leichtigkeit nach unten durch das weitmaschige Gewebe hindurch in den Brustraum senken; es ist daher nicht zu verwundern, dass sich die hintere Rachenwand an dieser Stelle beim Schlucken und bei der Contraction des M. stylopharyngeus bedeutend ausbuchten kann und eine förmliche Mulde entsteht, deren tiefste Stelle beim Kaninchen 3—5*mm* betragen kann.

Das Gewebe ist da so locker gefügt, dass man Flüssigkeiten schon unter geringem Druck mit Leichtigkeit injiciren und an dieser Stelle einen förmlichen Sack erzeugen kann.

Es konnten bei einem frisch getödteten Kaninchen zwei Pravaz'sche Spritzen einer Lösung von Berlinerblau durch die hintere Rachenwand in das Zellgewebe leicht injicirt werden, so

---

[1] König. Lehrbuch der speciellen Chirurgie.

dass eine dunkelblaue Vorwölbung entstand, die sich beiderseits vom Kehlkopfe 0·5 *cm* weit cylindrisch vorbuchtete, den unteren Theil des Rachens und den oberen des Oesophagus bedeutend von der Wirbelsäule abhob und den grössten Durchmesser in der Höhe der Arytaenoidknorpel an jener Stelle erreichte, an der sich die hintere Rachenwand im unteren Theile während des Schlingactes excavirt. Nach oben reichte sie bis an die Schädelbasis, nach unten verschmälerte sie sich in der Höhe des 2.—3. Luftröhrenknorpels, wurde dann wieder weiter und endigte mit flach abgerundeter Begrenzung in der Höhe des 5.—6. Trachealknorpels. Das durch die Injection entfaltete Gewebe bedeckte beiderseits symmetrisch die inneren Partien der prävertebralen langen Halsmuskeln.

Dieses lockere Gewebe, welches grössere oder geringere Mengen Serums enthält, das leicht seinen Platz wechselt, bläht sich immer in derselben Weise und in derselben Ausbreitung auf und wird unter grossem Druck ein grosses Quantum injicirt, so nimmt der sagittale Durchmesser der aufgeblähten Partien durchwegs bedeutend zu, während eine Ausbreitung nach der Peripherie hin wegen der Begrenzung durch derberes Bindegewebe, nicht stattfindet.

Schneidet man diese gallertartig zitternde Vorwölbung ein, so entleert sich nur wenig von der injicirten Flüssigkeit und nur, wenn man in verschiedenen Richtungen und in verschiedener Tiefe Einschnitte macht, sickert die Flüssigkeit mehr oder minder vollständig aus. In derselben Weise liess sich dieses lockere Gewebe beim Hunde durch Injection von Flüssigkeiten aufblähen und auch beim Menschen — wir machten Injectionen bei Kindern, die kurze Zeit nach der Geburt gestorben sind — entfaltete sich dieses Bindegewebe in derselben Weise, wie beim Hunde und Kaninchen.

Bei einem Kaninchen habe ich nach solchen Injectionen in der linken Achselhöhle Lymphgefässchen vorgefunden, die mit Berlinerblau gefüllt waren, und bei einem anderen nebst blau injicirten Lymphgefässen auch kleine Lymphdrüsen von den Glandulae cervicales profundae inferiores (Henle). Auch bei einem Hunde führten rechts und links blaue Lymphgefässe zu ebenfalls blau injicirten, den Glan-

dulae cervicales profundae superiores angehörenden, linsengrossen Drüsen, die herausgeschnitten, gehärtet und geschnitten wurden und bei der mikroskopischen Untersuchung typische Injection der Lymphwege bis in die Marksubstanz hinein ergaben.

Man hätte daran denken können, dass es sich um einen mit Endothel ausgekleideten Lymphsack handelt, namentlich da sich Lymphgefässe und Lymphdrüsen injiciren liessen. Es wurde daher eine Leimlösung präparirt: Gelatineplatten in warmem Wasser aufgeweicht, nach $^1/_4$ Stunde im Wasserbade verflüssigt, warm filtrirt und nach der Angabe von Ranvier[1] mit einer Lapislösung gemischt: „Les injections se font... avec un mélange d'une solution de gelatine dans l'eau distillée et d'une solution de nitrate d'argent:

solution concentrée de gelatine ....2,3 ou 4 p.,
solution de nitrate d'argent 1 pour 100..... 1 p."

Von dieser flüssigen (warmen) Gelatine-Lapismischung wurden etwa zwei Pravaz'sche Spritzen hinter den Pharynx eines frisch getödteten, vorher zu anderen Versuchen verwendeten Kaninchens injicirt, die Weichtheile, nachdem die Masse starr geworden, von der Wirbelsäule abgelöst, behufs Reduction des salpetersauren Silbers in einer sehr verdünnten Essigsäurelösung der Einwirkung der Sonne ausgesetzt und nach 24 Stunden untersucht. Weder an diesen Präparaten, noch an entsprechend gehärteten Schnitten war jedoch eine Endothelzeichnung zu sehen.

Dieses Gewebe hinter dem Pharynx und Oesophagus gestattet vermöge seines lockeren Gefüges und seines lymphatischen Inhaltes eine Vorwärtsbewegung, eine Entfernung der genannten Gebilde von der Wirbelsäule und eine Annäherung an dieselbe, so dass die hintere Rachenwand namentlich da, wo das Bindegewebe am lockersten gefügt ist und sich das untere Ende des M. stylopharyngeus inserirt, leicht nach hinten und aussen ausweichen kann.

---

[1] Ranvier, Traité technique d'Histologie. Paris, 1875.

Nach den beschriebenen Versuchen muss demnach der Mechanismus des Schlingactes in folgender Weise dargestellt werden:

Die Schluckmasse wird, nachdem ihr der Weg nach vorne durch Andrücken der Zungenspitze an den Gaumen abgesperrt wird, durch die Thätigkeit der Mm. mylohyoidei unter hohem Druck nach hinten verdrängt, der weiche Gaumen gehoben, durch die combinirte Bewegung des M. levator palati mollis und des M. palato-pharyngeus an die infolge der Contraction des M. constrictor pharyngis superior nach vorne vorspringende hintere Rachenwand angedrückt und der Nasenrachenraum luftdicht vom Schluckcanal, abgesperrt. Der Kehlkopf wird nach vorne und oben gehoben, die Zunge durch die Thätigkeit der Mm. hyoglossi nach hinten unten gezogen, infolge dessen der untere Theil der Epiglottis auf den Kehlkopfeingang niedergedrückt, während überdies der Bissen den Rand des Kehldeckels nach unten drängt und der Kehlkopfeingang jedenfalls ohne bedeutende active Betheiligung der Mm. thyreo- und aryepiglottici verschlossen. Die Adductoren des Kehlkopfes, die Mm. cricothyreoidei mit inbegriffen treten in Function, die Glottis wird geschlossen und die Spitzen der Cartilagines arytaenoideae nach vorne geneigt; vorher schon wird die hintere Rachenwand durch die Thätigkeit der Mm. stylo-pharyngei, die oben vom N. stylopharyngeus und unten beim Hunde und Kaninchen vom N. laryngeus medius versorgt werden, nicht nur oben, sondern namentlich auch unten, in der Höhe der Arytaenoidknorpel nach hinten aussen gegen das lockere retropharyngeale Gewebe hin ausgebuchtet, und dem Bissen, der unter grossem Druck aus der Mundhöhle nach hinten geschleudert wird, unter Mithilfe der Saugbewegung des Rachens, der Weg hinter dem Vestibulum laryngis gegen den Oesophaguseingang gewiesen, während gleichzeitig ein etwaiger mangelhafter Verschluss des Kehlkopfeinganges durch die Aspiration und die Entfernung des Inhaltes aus demselben unschädlich gemacht wird. Diese Druckverminderung, der die Ablenkung des Bissens vom Kehlkopfe nach hinten zum Theile zu verdanken ist, trägt nebst den anderen Schutzvorrichtungen, wie Verschluss des Kehlkopfeinganges, der Glottis, Sensibilität der Kehlkopfschleimhaut und Unterbrechung der

Athmung während des Schlingactes wesentlich dazu bei, den Organismus vor den Gefahren des Verschluckens zu schützen. Hierauf folgt dann die peristaltische Bewegung des Pharynx, durch welche zurückbleibende Speisereste in den Magen befördert werden.

In dieser Weise erklärt sich auch die auffallende Thatsache, dass die Durchschneidung jener beiden unscheinbaren Nn. laryngei medii eine tödtliche Verletzung bildet, eine schwerere als die Durchtrennung der übrigen vier Kehlkopfnerven, eine Thatsache, zu deren Erklärung auf Vorschlag von Prof. Sigm. Exner die vorstehenden Untersuchungen unternommen wurden. Sie haben mich freilich in viel weitere Gebiete geleitet, als ursprünglich erwartet werden konnte.

Zum Schlusse spreche ich meinen innigsten Dank Herrn Prof. Exner für das überaus freundliche und wohlwollende Entgegenkommen aus, mit dem er mir sein Institut zugänglich machte und für das Interesse, mit dem er die Versuche verfolgte, und danke ich noch ganz besonders dem Assistenten, Herrn Dr. A. Kreidl, der mir mit grosser Freundlichkeit und Bereitwilligkeit bei den oft sehr zeitraubenden, mühsamen und ermüdenden Versuchen assistirte.

Inhalt.

XXI. SITZUNG VOM 22. OCTOBER 1891.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Dr. J. Stefan, begrüsst bei Eröffnung der Sitzung das neu eingetretene wirkliche Mitglied Herrn Oberbergrath Dr. E. Mojsisovics v. Mojsvár.

Hierauf gibt der Vorsitzende Nachricht von dem heute erfolgten Ableben des correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Prof. Dr. E. Fleischl v. Marxow an der k. k. Universität in Wien.

Die anwesenden Mitglieder erheben sich zum Zeichen des Beileides von ihren Sitzen.

Der Secretär legt das erschienene Heft VII (Juli 1891) des 100. Bandes, Abtheilung II. a der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. J. Wiesner übermittelt für die akademische Bibliothek ein Exemplar des von ihm herausgegebenen Werkes: „Die Elementarstructur und das Wachsthum der lebendigen Substanz“.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Dr. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: „Über das Verhalten des Tricalciumphosphats gegen Kohlensäure und Eisenhydroxyd“, von Dr. G. von Georgievics.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Verdampfungswärme“, von Dr. Gustav Jäger in Wien.
2. „Kurzer Vorbericht über die Ergebnisse der in den Jahren 1890 und 1891 im südwestlichen Kleinasien durchgeführten geologischen Untersuchungen“, von Gejza v. Bukowski in Wien.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Prof. F. Ruth an der k. k. Bergakademie in Leoben: „Über einen neuen Beweis des Pohlke'schen Fundamentalsatzes der klinogonalen Axonometrie“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine im chemischen Institute der Universität Graz ausgeführte Untersuchung von Dr. G. Pum: „Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Cinchonin“.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck überreicht folgende drei Abhandlungen:

1. „Über arithmetische Progressionen, in denen Anfangsglied und Differenz theilerfremd sind“.
2. „Arithmetische Relationen“.
3. „Über den quadratischen Restcharakter“.

Ferner überreicht Herr Prof. Gegenbauer eine Abhandlung von J. A. Gmeiner in Innsbruck, betitelt: „Eine neue Darstellung des biquadratischen Charakters“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bauer Alexander, Die ersten Versuche zur Einführung der Gasbeleuchtung in Österreich. (Mit 3 Abbildungen.) Wien 1891; 8°.

Pihl O. A., The stellar cluster χ Persei. (Micrometrically surveyed.) Christiania 1891; 4°.

Wiesner J., Die Elementarstructur und das Wachsthum der lebenden Substanz. Wien 1892; 8°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. IX. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium: „Über die Darstellung der Methylpropylessigsäure aus Acetessigester und Malonsäure-Diäthylester und die Löslichkeitsbestimmungen einiger Salze dieser Säure und der Trimethylessigsäure“, von Herrn Eduard Stiassny.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung: „Über die Berechnung einer Kometenbahn mit Berücksichtigung von Gliedern höherer Ordnung“.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Wien, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Eine Methode zur graphischen Darstellung der Richtungsänderungen der erdmagnetischen Kraft“.

XXIII. SITZUNG VOM 12. NOVEMBER 1891.

Der Secretär legt eine von Dr. Gustav Jäger in Wien eingesendete Abhandlung vor, betitelt: „Zur Theorie der Dissociation der Gase".

Ferner legt der Secretär zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Dr. Stefan Dolinar, Ober-Ingenieur der Südbahn in Graz, dessen Inhalt angeblich eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Anton Haas gefundene Neuerung auf dem Gebiete der Eisenhüttenkunde betrifft.
2. Von Dr. Th. v. Drogoslav-Truszkowski in Cairo, dessen Inhalt vorläufig nicht angegeben ist.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz: „Über Dissociation in verdünnten Tartrat-Lösungen", von S. Sonnenthal.

Herr Custos Franz Heger, Leiter der anthropologisch-ethnographischen Abtheilung am k. k. naturhistorischen Hofmuseum in Wien, berichtet über die Resultate seiner dritten, zum Zwecke archäologischer und ethnographischer Forschungen mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften unternommenen Reise nach dem Kaukasus.

XXIV. SITZUNG VOM 19. NOVEMBER 1891.

Herr G. Czeczetka in Haselünne (Hannover) übersendet eine Mittheilung über die Darstellung reinen Tuberkulin's.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit des Herrn Stefan v. Niementowski, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg: „Über die *α*-Methyl-*o*-phtalsäure".

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Grigori Stourdza, Les Lois Fondamentales de l'Univers. Paris, 1891; 4°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

C. Band. X. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.



XXV. SITZUNG VOM 3. DECEMBER 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX (November 1891) des XII. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Mittheilung von Dr. G. Jaumann: „Über eine Methode zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit“.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet einen Aufsatz des Prof. Alex. Lainer in Wien, betitelt: „Quantitative Bestimmung des Silbers und Goldes mittelst salzsaurem Hydroxylamin“.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor

1. „Über die fossile Flora der rhätischen Schichten Persiens“, von Dr. Fridolin Krasser, Assistent am pflanzenphysiologischen Institut der k. k. Universität in Wien.
2. „Über die conforme Abbildung einer Halbebene auf ein unendlich benachbartes Kreisbogenpolygon“, von Prof. Dr. G. Pick an der k. k. deutschen Universität in Prag.

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Arbeit aus dem anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien, betitelt: „Beitrag zur Kenntniss der Muskelspindel“, von den stud. med. A. Christomanos und E. Strössner.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium, betitelt: „Notiz über Crotonaldoxim und Allylcyanid“, von Titus Schindler.

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Prof. J. Stefan, überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz: „Über die Unterkühlung von Flüssigkeiten“.

Ferner überreicht der Vorsitzende eine Abhandlung von Dr. Gustav Jäger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, betitelt: „Eine neue Methode, die Grösse der Molekeln zu finden“.

Herr Dr. J. Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Beiträge zur Histologie menschlicher Organe. I. Duodenum. II. Dünndarm. III. Mastdarm“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Cermenati M. und Tellini A., Rassegna delle Scienze Geologiche in Italia. Anno I, 1° Semester 1891, Fasc. 1° e 2°. Roma, 1891; 8°.

Beitrag zur Kenntniss der Muskelspindeln

von

Anton A. Christomanos und Edmund Strössner,
stud. med.

(Mit 4 Tafeln.)

Aus dem anatomischen Institute des Prof. Dr. Carl Toldt an der k. k. Universität in Wien.

Die Muskelspindeln sind seitens vieler Autoren Gegenstand der eingehendsten Untersuchung gewesen. Von den verschiedenen Ansichten, die sich über ihr Wesen, beziehungsweise über ihre Function gebildet haben, hat diejenige, welche die Muskelspindeln mit dem Wachsthum der Muskeln in Zusammenhang brachte, die meiste Anerkennung gefunden, ja sie ist bereits als feststehende Thatsache in die neueren Hand- und Lehrbücher der Histologie aufgenommen worden.

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich damit, zu untersuchen, in wie weit diese Auffassung berechtigt ist.

Kölliker[1] entdeckte im Brusthautmuskel des Frosches eigenthümliche Bündel feiner Muskelfasern, an die sich an einer verbreiterten Stelle eine mächtige Nervenfaser mit dicker Scheide ansetzte. Er erklärte diese Gebilde, die er anfangs Nervenknospen, später Muskelknospen nannte, für durch Längsspaltung sich theilende Muskelfasern, deren Nerv ebenfalls sich theile, um alle Theilstücke zu versorgen.

Kölliker sagt,[2] dass die „Muskelknospen“ durch Längstheilung einer stärkeren Muskelfaser entstehen und dass die bei

[1] Untersuchungen über die letzten Endigungen der Nerven. Nr. 3. Von den Nervenknospen im Hautmuskel des Frosches (1862). Veröffentlicht in der Zeitschrift für wissenschaftliche Zoologie. XII. Band, 1863, Seite 161.

[2] Handbuch der Gewebelehre des Menschen, VI. Auflage 1889.

der Spaltung auftretenden Kernreihen später als solche verschwinden, indem ihre Elemente im Zusammenhange mit der Breitenzunahme der Mutterfasern auseinandertreten, und dass die Mutterfasern in toto in die Tochterfasern übergehen. Diese entwickeln sich entweder zu typischen dicken Muskelfasern oder wandeln sich durch übermässige Kernvermehrung wieder zu Mutterfasern um.

Beim Kaninchen finden sich nach Kölliker die „Muskelknospen“ in der Nähe der Sehne und haben eine meist weit abstehende Perimysiumhülle. Auffallend ist, wie er den Untersuchungen Kerschners zufolge hervorhebt, ihr Nervenreichthum, indem 2—4 Fasern mit starker Henle'scher Scheide in sie eintreten, als marklos gewordene Fasern die Muskelfasern in dichten Spiralwindungen umgeben und da und dort freie knöpfchenförmige Enden zeigen.

Beim Menschen scheinen die „Muskelknospen“ mehrere spindelförmige Verbreiterungen zu besitzen; auch sollen sie mehr Nerven enthalten als beim Frosch und Kaninchen, und zwar sah Kölliker einmal im Musc. omohyoideus eines vierjährigen Kindes neun zutretende Nerven. Jede Knospe besitzt eine dicke Perimysiumhülle mit zahlreichen Bindegewebskörperchen und Gefässe im Innern der verbreiterten Stellen. Die Muskelfasern sind zierlich quergestreift, zum Theile sehr fein, zum Theile breiter, bis zu 16—27 μ. In den Verbreiterungen sind die Muskelfasern meist deutlich, zum Theile aber durch Verknäuelungen der Nervenfasern und Kernwucherungen verdeckt. Schmälere Stellen der Knospen,[1] die bis zu 50 und 40 μ messen, zeigen die Muskelfasern immer deutlich, aber an Zahl geringer als an den Verbreiterungen.

Kölliker bezweifelt nicht, dass bei Säugern und beim Menschen die „Muskelknospen“ nichts als in der Längstheilung begriffene Muskelfasern sind.

Dieser Ansicht war auch Kühne.[2] Er sah eine besonders dicke Nervenfaser in ein von einer dicken Scheide umhülltes

[1] Die Länge derselben beträgt nach Kölliker 6·5—7·5 *mm*, die Zahl der darin befindlichen Muskelfasern 3—10.

[2] Kühne, Die Muskelspindeln. Virchow's Archiv, XXVIII. 1863 (Seite 52).

Muskelbündel eintreten und spricht die Vermuthung aus, dass die Muskelspindeln mit der Entwicklung und dem Wachsthum der Muskelfasern in engem Zusammenhange stehen, wobei er besonders betont, dass bei der Aufsuchung der Spindeln die oben erwähnte Dicke der Nervenfaser einen ausgezeichneten Anhaltspunkt biete.

Auch Bremer[1] spricht sich dahin aus, dass diese Gebilde Muskelfasern in dem Stadium ihrer Entwicklung darstellen, in welchem sie mit eigenen Nerven, respective Nervenendapparaten versorgt werden. Er sah, wie eine markhaltige Nervenfaser an die junge noch nicht innervierte Tochterfaser herantrat, wobei ihre äussere Scheide die Muskelfaser auf eine beträchtliche Strecke umhüllte, während die innere (Henle'sche) Scheide in das Sarcolemm der Muskelfaser überging. Die Berührung mit der Nervenfaser rufe an der Muskelfaser eine Kernwucherung hervor, es folge dann durch weitere Processe die Umbildung in eine normale Muskelfaser. Die in diesem Stadium befindlichen Muskelfasern seien nichts anderes als die Muskelspindeln.

Noch schliesst sich dieser Anschauung der drei Autoren Felix[2] an; er behauptet, dass Bilder, wie sie als umschnürte Bündel (Fraenkel), neuromusculäre Stämmchen (Roth, Golgi), sensible Endorgane (Kerschner) im Muskel bekannt sind, dadurch entstehen, dass bei der Bildung von Tochterfasern aus einer Muskelfaser erstere durch Ausbildung gewöhnlich je einer Weissmann'scher Kernreihe aufs Neue zerfallen, wobei die um die Fasern entstandene bindegewebige Scheide dabei bestehen bleibt; diese Ansicht hat auch in den Lehrbüchern von Quain[3] und Schiefferdecker und Kossel[4] Aufnahme gefunden.

---

[1] Über die Muskelspindeln nebst Bemerkungen über Structur, Neubildung und Innervation der quergestreiften Muskelfasern. Archiv für mikroskopische Anatomie, XX. 1883 (Seite 318).

[2] Felix, Über Wachsthum der quergestreiften Muskulatur nach Beobachtungen am Menschen. Zeitschrift für wissenschaftliche Zoologie, XLVIII. (1889), S. 224.

[3] Quain's Elements of anatomy edited by Edward Albert Schäfer and George Dancer Thane, London, 1891. (1. Band, p. 301.)

[4] P. Schiefferdecker und A. Kossel, Gewebelehre mit besonderer Berücksichtigung des menschlichen Körpers, I. Abtheilung, 2. Band; Braunschweig, 1891.

Es sei hier noch der vor Kurzem erschienenen Arbeit Otto von Franqué's[1] gedacht, der die Muskelspindeln des Frosches, zahlreicher Reptilien und auch des Menschen untersuchte. Während über die Muskelspindeln des Menschen ziemlich spärliche Mittheilungen gemacht werden, wird für Amphibien und Reptilien des Ausführlichen erörtert, dass sie hier der Vermehrung der Muskelfasern dienen und zur Neubildung von Muskelfasern in Beziehung stehen.

In vollen Gegensatz zu der Ansicht dieser Autoren stellt sich Fränkel,[2] der in drei Viertel der von ihm untersuchten Muskelpräparaten von Phtisikern (bei gesunden Menschen viel seltener) seine „umschnürten Bündeln“ sah. Diese hatten eine kernarme Scheide, lagen in der Nähe von Gefässen und Nerven, in Einschnitten von Secundärbündeln und veränderten dadurch die Gestalt der letzteren. Die Zahl der ein solches Bündel zusammensetzenden Muskelfasern belief sich auf 2—7, im Mittel auf 4, worunter sich mitunter eine auffallend grosse befand. Der Durchmesser dieser Gebilde betrug 60—250 μ, und dabei kommen auf die Dicke der bindegewebigen Scheide 15—90 μ. Er stellt die Behauptung auf, dass die in den Muskelspindeln (respective „umschnürten Bündeln“) enthaltenen Muskelfasern der gänzlichen Atrophie und dem Schwunde anheimfallen und schliesslich durch Bindegewebe ersetzt werden.

Millbacher,[3] der keinen Zweifel an dem pathologischen Charakter der „umschnürten Bündeln“ hegt, theilt diese Gebilde in drei Gruppen ein, nämlich: 1. in unvollständig umschnürte Bündel; 2. in vollständig umschnürte Bündel mit deutlichen Primitivbündelquerschnitten und 3. in vollständig umschnürte Bündel mit gar keinen oder sehr spärlichen, höchst atrophierten Muskelfasern.

Er sieht in diesen drei Formen ebensoviele Stadien eines und desselben Processes, welcher als „interstitieller“ zu bezeichnen ist

---

[1] Beiträge zur Kenntniss der „Muskelknospen“. Würzburger Verhandlungen, Band XXIV, Nr. 2.

[2] Fränkel, Über Veränderungen quergestreifter Muskeln bei Phtisikern. Virchow's Archiv, LXXIII, 1878. Seite 380.

[3] Millbacher, v. Beitrag zur Pathologie des quergestreiften Muskels. Deutsches Archiv für klinische Medicin, 1882. Seite 304.

und seinen Ursprung das eine Mal vom Perimysium internum, das andere Mal von den Scheiden der Gefässe nimmt. Die unvollständig umschnürten Bündel sind die jüngsten Erzeugnisse dieses Processes, während die vollständig umschnürten, welche sich durch eine minder kernhaltige, meist ganz geschlossene, weniger leicht zu tingierende Scheide, durch ihre im Durchmesser verkleinerten und von einander durch Zwischenräume getrennten Primitivbündel, sowie durch ihre Entfernung vom Secundärbündel auszeichnen, als ältere Stadien desselben Processes aufgefasst werden müssen.

Er erwähnt ausserdem, dass auch in vollständig normalen Muskeln „umschnürte Bündel“ gefunden werden, ohne jede Spur einer interstitiellen Veränderung. Eine Erklärung dieser Thatsache lasse sich nicht geben.

Die dritte Ansicht, die sich über die Muskelspindeln gebildet hat, sprach zuerst Ranvier[1] aus. Er sieht in ihnen eine Beziehung zum Nervensystem und bemerkt, dass es sehr leicht zu constatieren sei, wie die Henle'sche Scheide in die äussersten Scheiden der Spindel (er nennt sie „fuseau musculaire“) übergeht; doch enthält er sich jedweder Deutung der etwaigen Aufgabe oder Bestimmung dieser Gebilde.

Auch Roth[2] hält die Muskelspindeln, die er mit Golgi als „neuromuskuläre Stämmchen“ bezeichnet und wobei er einen Unterschied zwischen diesen und den Fränkel'schen Bündeln constatirt, für mit dem Nervensystem im Zusammenhange stehende Gebilde, und zwar wegen der Ähnlichkeit ihrer Hülle mit der Nervenscheide, sowie wegen der Anwesenheit von Nervenbündeln, welche nicht blos als motorische Äste der motorischen Muskelnerven angesehen werden könnten.

Kerschner,[3] der die Nervenbündel gewöhnlich unter spitzem Winkel an die Scheide herantreten und dieselbe schräg durchsetzen sah, wodurch im „Kölliker'schen Organ“ (so nennt

[1] Ranvier, Leçons sur le système nerveux 1878 (p. 313).

[2] Roth, Über neuromuskuläre Stämmchen in den willkürlichen Muskeln. Centralblatt für med. Wissenschaft, 1887, Nr. 8, Seite 129.

[3] Kerschner, Bemerkungen über ein besonderes Muskelsystem im willkürlichen Muskel. Anatom. Anzeiger. Dritter Jahrgang, Seite 126, Jena, 1888.

er die Muskelspindeln) ein Septum zustande komme, bezweifelt auf Grund der „embryonalen Charaktere"[1] der Muskelfasern, welche in diesem Gebilde enthalten sind, die Ansicht einzelner Autoren (Eisenlohr,[2] Fränkel, Babinski[3]), dass nämlich die Muskelspindeln Degenerationsstadien der Muskelfasern darstellen; er will sie wegen der geschichteten, dicken Hülle auch nicht als in Längstheilung begriffene Muskelfasern (Kölliker, Krause, Bremer) ansehen, sondern „als complicierte sensible Endorgane, welche den ‚Muskelsinn' enthüllen dürften".

Noch muss der vereinzelt dastehenden Meinung Golgi's[4] Erwähnung gethan werden, der die Muskelspindeln wegen des ringförmigen Raumes („perifasciculären Lymphraumes"), welcher zwischen den Muskelbündeln und der Scheide liegt, und in dem er Leucocyten deutlich beobachten konnte, mit dem Lymphgefässsystem in Beziehung zu bringen geneigt ist. Er nennt die Muskelspindeln „Bündel unvollkommen entwickelter und mit einer besonderen Scheide umgebener Muskelfasern" in den Muskeln jeden Alters.

Um nun auf die Ergebnisse unserer Untersuchung einzugehen, wollen wir zuerst die Methoden, die wir beim Anfertigen der Präparate in Anwendung brachten, kurz erwähnen.

Dieselben waren je nach der Vorbehandlung des Muskels verschieden; so erfuhren Muskeln, die in Müller'scher Flüssigkeit, Osmiumsäure, Pikrinsäure-Sublimat oder Alkohol fixirt und gehärtet waren, eine verschiedene, diesen chemischen Flüssigkeiten entsprechende Behandlung mit Farbstoffen.

[1] Osmiumsäure wird von diesen Muskelfasern prompt und intensiv reducirt. Diese Eigenschaft (Reductionsfähigkeit) haben wir auch sehen können, ebenso wie, dass das Weigert'sche Haematoxylin, bei Anwendung der Schaffer'schen Färbemethode, die Muskelfasern der Muskelspindeln so intensiv färbte wie die Kerne.

[2] Compt. rend. hebdom. de la société de biologie, 1886.

[3] Tageblatt der 50. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, 1876.

[4] Annotazioni intorno all' Istologia normale e patologica dei Muscoli volontari. Archivio per le scienze mediche, Vol. V, Nr. 11, 1881.

Das Einbettungsmaterial war entweder Celloidin oder Chloroform-Paraffin (nach Schulze), letzteres bei der Anfertigung von Serienschnitten.

Einzelne Schnitte, von denen auch Abbildungen beigegeben sind, wurden folgenderweise gefärbt: sie wurden 24 Stunden in Alauncarmin bei einer Temperatur von 40° C. gelassen, um die Färbung recht intensiv zu machen, dann in Wasser gewaschen, mit Grenachers Haematoxylin behandelt und, nach abermaligem Auswaschen in Wasser, in Pikrinsäure haltigem, absolutem Alkohol entwässert und gefärbt. So ward das zwischen den Muskelbündeln liegende Bindegewebe schön blau, die Bindegewebs- und Muskelkörperchen röthlich-gelb bis gelb, die Adventitia der Gefässe blau wie das Bindegewebe, die Media und Intima gelblich, das Epineurium blau, das Perineurium sowie auch das Endoneurium röthlich gelb.

Andere Schnitte wurden mit der gewöhnlichen Eosin-Haematoxylinmethode gefärbt, andere mit Cochenille-Alaun, andere versuchten wir auch nach der Schaffer'schen Methode (Chromsäure, Haematoxylin, Ferricyankalium) zu färben, indem wir die Absicht hatten, die Nerven in die Muskelspindeln zu verfolgen, was uns aber mittelst dieser Methode nicht gelang.

Die Muskelspindeln sind spindelförmige Gebilde, welche, wie Fränkel richtig bemerkt, entweder in Einschnitten von Secundärbündeln oder, wie man auch gelegentlich beobachten kann, mehr oder weniger in der Mitte derselben anzutreffen sind; sie stehen immer in Zusammenhang mit dem mächtigen zwischen den Secundärbündeln befindlichen Bindegewebe, und zwar so, dass sie im ersteren Falle von einem aus diesem Bindegewebe abzweigenden Faserzuge gleichsam umscheidet und auf diese Weise von den übrigen Muskelbündeln getrennt werden; im zweiten Falle ist diese Verbindung durch eine schmale Faserplatte, welche ebenfalls aus dem mächtigen zwischen den Secundärbündeln befindlichen Bindegewebe hervorgeht, hergestellt. Diese Faserplatte leitet auch die Gefässe und Nerven zur Muskelspindel.

Gefässäste und Nervenzweige erhalten die Spindeln von den ihnen benachbarten grösseren Gefässen und Nerven, welche meist mit ihnen und der Muskelfaserung parallel laufen.

Die Gefässe, immer mehrere kleinere, treten beinahe senkrecht zur Axe der Muskelspindel an die Hüllen derselben heran, durchbrechen dieselben, um sich dann im Innern zu verzweigen. Das Nervenfaserbündel zieht meist ungetheilt und in schiefer Richtung gegen die Spindel (siehe Fig. 4); es setzt sich aus mehreren Nervenfasern zusammen, von denen es eine nicht grosse Zahl in dieselbe entsendet, und zwar dort, wo es sich an sie anlegt; das Nervenfaserbündel selbst aber zieht, von der Muskelspindel sich entfernend und dünner geworden, weiter. Man sieht aber oft, zumal wenn das Präparat mit Überosmiumsäure behandelt wurde, auch einzelne Nervenfasern, senkrecht zur Achse der Spindel in diese eintreten.

Es sei hinzugefügt, dass gerade dort, wo die Nerven in die Spindel eintreten, diese dicker wird und ihren grössten Umfang erreicht, was auch mit den weiter unten zu beschreibenden Beobachtungen (im Querschnitt) übereinstimmt. Wie wir in der Regel gesehen haben, besitzen die Muskelspindeln nicht mehr als eine breitere Stelle.

Es treten aber ausser der eben erwähnten Durchmesservergrösserung der Muskelspindel noch folgende Veränderungen auf: die Nervenfasern, die Scheiden durchbrechend, legen sich kranzförmig oder halbkreisförmig an die innere Seite der inneren Scheide; diese sowie die äussere verdicken sich sammt ihrem Inhalt, werden kernreicher; die Muskelfasern, Nerven, Gefässe und Zellen innerhalb der Muskelspindel ballen sich zusammen, von den Wänden der Spindel zum Theil sich ablösend. (Siehe Taf. IV, 10—13.)

Die Länge der Muskelspindeln scheint mit der Grösse des Individuums zu wechseln, denn Kölliker gibt an, dass er bei einem vierjährigen Kinde eine Muskelspindel von 7·4 *mm* gefunden hat, während wir bei einem Neugeborenen eine von $2^1/_2$ — 3 *mm* gesehen haben, was also mit dem Unterschied betreffs der Körpergrösse in diesen beiden Lebensaltern und der Untersuchungsmethode übereinstimmen dürfte.

Was nun die Muskelfasern innerhalb der Spindel betrifft, so sind diese von sehr verschiedener Natur; manchesmal, so beim Fötus und Neugeborenen, färben sie sich (mit Überosmiumsäure behandelt) intensiver als alle übrigen, ja mit Haematoxylin

(Schaffer'sche Methode) so intensiv wie Kerne; ein andermal, und das ist das Gewöhnliche, sind dieselben weder durch ihre Form, noch durch die Feinheit ihrer Fibrillen oder der Querstreifung, noch auch durch ihre Breite von den ausserhalb der Spindel befindlichen verschieden; das ist jedoch beim Erwachsenen nicht die Regel, in der Mehrzahl der Fälle findet man die in den Spindeln liegenden Muskelfasern dünner und zarter als die ausserhalb befindlichen.[1] Zuweilen sind die Kerne bei den Muskelfasern innerhalb der Muskelspindel central gelegen, und zwar sowohl beim Fötus als beim Erwachsenen, und in solchen Fällen sehen die Fasern, wenn die centralen Kerne nicht gefärbt sind, ringförmig aus. (Siehe Fig. 6.)

Das Bild der Muskelspindeln an Querschnitten, die wir dem musc. sartorius von Embryonen, Neugeborenen, Kindern und Erwachsenen entnahmen, ist ein ungemein mannigfaltiges; nichtsdestoweniger sind sie von den Muskelbündeln sehr deutlich unterschieden und zeigen auch immer gewisse gemeinschaftliche, nur ihnen allein zukommende Kennzeichen und Merkmale. Wir fanden sie in jedem musc. sartorius und beinahe in jedem Schnitt, wofern nicht dieser aus unmittelbarer Nähe der Sehne genommen war.

Man sieht an den Spindeln im Querschnitte eine ringförmige bindegewebige Scheide, welche dieselben umgibt und bei An-

---

[1]

Alter	Dicke der Muskelfasern					
	ausserhalb der Muskelspindel			innerhalb der Muskelspindel		
	Maximum	Minimum	mittlerer Werth	Maximum	Minimum	mittlerer Werth
24 *cm* l. Embryo......	15·75 μ	3·35 μ	6·75 μ	11·25 μ	6·72 μ	9·0 μ
50 *cm* l. Neugeborenes..	30·5 μ	4·5 μ	11·25 μ	13·0 μ	5·0 μ	9·0 μ
9 jähr., mager	43·29 μ	6·75 μ	13—18 μ	18·0 μ	6·75 μ	12·37 μ
Erwachsener	78·75 μ	9·0 μ	31·5 μ	18·0 μ	9·0 μ	13·5 μ

wendung der oben erwähnten Methode (Alauncarmin, Haematoxylin, Pikrinsäure) deutlich aus zwei verschiedenen Schichten zusammengesetzt ist (siehe Fig. 2 und 3), nämlich aus einer äusseren, in diesen Präparaten blau gefärbten Schichte, welche die Structur des gewöhnlichen Bindegewebes zeigt und ganz analog der Adventitia und dem Epineurium gefärbt ist und aus einer inneren Schichte, ähnlich der Media und dem Perineurium gelblich gefärbt.

Die äussere Schichte, die eine directe Fortsetzung des zwischen den Secundärbündeln befindlichen, die Gefässe und Nerven enthaltenden Bindegewebes ist, ist nicht gleichmässig und in gleicher Dicke um die Spindel gelegt, sondern immer da, wo letztere an das Secundärbündel stösst, dünner, manchmal sogar an dieser Stelle unterbrochen.

Die innere Schichte ist meist, ja in der Regel, mächtiger als die äussere und umschliesst in annähernd gleichmässiger Dicke die in den Muskelspindeln befindlichen Gebilde. Sie lässt ein zartes und feinfaseriges Gefüge erkennen, mit in der Regel quer zur Längsachse der Spindel eingelagerten Kernen von verschiedener Tinctionsfähigkeit und Grösse. Als Ausläufer der inneren Schichte der Scheide können die in gut conservirten Trockenpräparaten, bei denen die einzelnen Elemente trotz der Präparation ihre natürliche Lage wohl erhalten haben, zwischen den einzelnen Muskelfasern als feines Netz sichtbaren Fasern betrachtet werden. Dieses Maschenwerk ist nichts anderes als im Querschnitt gesehene Perimysien der in der Muskelspindel befindlichen Muskelfasern. Diese Perimysien unterscheiden sich in ihrer Dicke nicht von denen der gewöhnlichen Muskelfasern.

An den beiden Enden der Spindel werden die beiden Scheiden derselben dünner, die innere verschwindet und es bleiben die Muskelfasern durch bindegewebige Septa getrennt, von der gemeinschaftlichen äusseren Scheide umhüllt. Auf diese Weise sind die in dem Endstück der Muskelspindel enthaltenen Muskelfasern im Schnitte von den andern, ausserhalb derselben liegenden, schwer zu unterscheiden.

Es sei hiebei besonders betont, dass wir abweichend von Kölliker die in Frage stehenden Perimysien bei Kindern sowie

bei Erwachsenen angetroffen haben. (Siehe Fig. 3, 4 und 6.) Selbstverständlich ist ihre Deutlichkeit ganz besonders von der angewandten Methode abhängig.

Die Anzahl der Muskelfasern in den verschiedenen Schnitthöhen einer und derselben Spindel ist sehr variant. So findet man z. B. in einem Schnitte 12 oder 13 Fasern und in einem weiteren, welcher mehr nach den beiden Enden geführt ist, nur mehr 6 oder 7. Dies lässt zunächst auf eine verschiedene Länge der in der Spindel befindlichen Muskelfasern schliessen. Andererseits ist die Annahme nicht abzuweisen, dass einzelne Muskelfasern von den Enden der Spindel gegen die Mitte hin sich gabelförmig spalten. Für dieses letztere sprechen Befunde, wo zwei Muskelfasern so aneinander gelagert und verschmolzen sind, dass man die Theilungsstelle vor sich zu haben meint.

Hie und da findet man zwischen den Lamellen der inneren Scheide Muskelfasern eingebettet (siehe Fig. 3), welche entsprechend der Schichtung der letzteren plattgedrückt sind; Blutgefäss-Capillaren kommen darin in der Regel vor.

Der Querdurchmesser[1] der Muskelspindeln wechselt natürlich mit der Schnitthöhe, in welcher sie getroffen werden; den grössten Durchmesser haben sie gegen die Mitte, dort, wo auch der Nerv einzutreten pflegt; ausserdem wechselt er aber auch nach der Körpergrösse indem er bei Embryonen bedeutend kleiner ist als bei Erwachsenen; ganz auffallend gross fanden wir ihn bei dem von uns untersuchten abgemagerten Individuum. (Zur Deutung dieser letzteren Thatsache haben wir nicht genügend Erfahrung.)

Endlich sei noch auf folgendes, ganz eigenthümliche Bild hingewiesen:

An den Enden der Spindel werden die in ihr enthaltenen Muskelfasern eng von ihren Scheiden umhüllt; gegen die Mitte aber, wo sie ihren grössten Durchmesser besitzt, bilden sie, sowie die neben ihnen verlaufenden Nerven, welche wie die Gefässe in grosser Menge vorhanden sind, und eine grössere Zahl von nicht näher definirbaren, sich schwach färbenden Zellen, ein im Querschnitt mehr oder weniger zusammenhängendes Ganze, das oft

---

[1] Er beträgt an der Stelle der grössten Breite der Spindel 46—260 μ.

sehr locker, nur durch einzelne, von der inneren Scheide ausgehende Faserzüge mit dieser verbunden ist. (Siehe Fig. 3 und 6.) Zwischen diesem Conglomerat und der inneren weit abstehenden Scheide bleibt oft ein colossaler Raum übrig, der entweder ganz leer oder mit einem ungemein zarten und feinen Gerinnselnetz erfüllt oder auch von sehr dünnen Bindegewebslamellen durchzogen ist.[1] (Siehe Fig. 3 und 6; Taf. IV, Fig. 10—13.)

Es ist schon früher hervorgehoben worden, dass die Muskelspindeln in Muskeln von Individuen jeden Alters zu finden sind; dieser Satz bedarf aber insoferne einer Einschränkung, als wir die Spindeln bei einem 11 und 15 *cm* langen Fötus nicht fanden. Erst bei einem 24 *cm* langen Embryo, bei welchem von der ringförmigen Anordnung der Muskelsubstanz nichts mehr zu sehen war, konnten wir dieselben schon in ihrer charakteristischen Form und Anordnung antreffen, wenn auch das Bild nicht so markant war, wie beim 9 oder 15jährigen Individuum.

I. Die Charaktere der Muskelspindeln in dem von uns vollständig durchsuchten musc. sartorius eines 24 *cm* langen Embryo (siehe Fig. 1) sind folgende:

a) Die Muskelfasern in und ausserhalb der Spindel weisen in Bezug auf Grösse und Form keine Differenzen auf.

b) Die bindegewebige Scheide ist reich mit grossen Kernen besetzt, lockerer gewebt als bei andersalterigen Individuen; sie liegt den in den Muskelspindeln befindlichen Muskelfasern dicht an, so dass in diesem Alter kein Raum zwischen Scheide und Muskelfasern zu treffen ist. Zwischen den Muskelfasern sind die Perimysien deutlich zu sehen.

c) Es ist bereits eine Differenzirung der äusseren und inneren Scheide vorhanden.

d) Es existirt ein, wenn auch nicht immer deutlich vorhandener Unterschied in der Tinctionsfähigkeit der Muskelfasern, welcher darin besteht, dass sich die in der Spindel liegenden Muskelfasern intensiver färben (z. B. bei der Anwendung der Schaffer'schen Methode). Häufiger schien dieser Unterschied erst bei Behandlung der Präparate mit Überosmiumsäure zur Geltung zu kommen.

---

[1] Beim Fötus war dieses weite Abstehen der Scheide nie zu bemerken.

II. Bei etwas älteren Embryonen und bei Neugeborenen finden sich schon alle Merkmale der Muskelspindeln, welche bei Individuen von 3—15 Jahren anzutreffen sind; nämlich die beiden Scheiden, die Perimysien, der Nerven-, Gefäss- und Kernreichthum. (Siehe Taf. III und IV.)

III. Bei jugendlichen Individuen sind besonders die Unterschiede in der Form und im Durchmesser[1] (siehe Fig. 3 und 4) der einzelnen Muskelspindeln in die Augen springend. Oft sieht man an Serienschnitten von Spindeln diese durch ein mächtiges Dissepiment in zwei Theile getheilt, so dass man den Eindruck erhält, als ob zwei Muskelspindeln von einer gemeinsamen äusseren und einer nicht gemeinsamen inneren Scheide umhüllt wären. Ein solches Dissepiment erstreckt sich nicht durch die ganze Länge einer Spindel, so dass Schnitte, welche das Dissepiment nicht getroffen haben, den Spindelraum einfach, also ungetheilt zeigen, andere, welche dasselbe getroffen, denselben als getheilt erscheinen lassen.

IV. Bei Erwachsenen (Fig. 5 und 6) sind die von den Muskelspindeln eingeschlossenen Muskelfasern im Allgemeinen sichtlich kleiner als die ausserhalb derselben befindlichen Fasern. Es haben also die letzteren während des Wachsthums und der Entwicklung des Individuums an Caliber entsprechend stark zugenommen, während die eingeschlossenen Muskelfasern nicht oder wenigstens nur ganz unbedeutend sich verbreitert haben; indess gibt es auch ausserhalb der Muskelspindel Fasern, welche noch kleiner sind als die eingeschlossenen.

Die Muskelspindeln sind nur scheinbar bei Erwachsenen nicht so zahlreich wie bei jugendlichen Individuen, weil die einzelnen Spindeln durch die mächtige Zunahme der ausserhalb von ihnen liegenden Muskelfasern und Gebilde auseinander gedrängt werden.

Nicht selten findet man auch bei Erwachsenen in den Spindeln Muskelfasern, welche eine centrale Kernreihe besitzen, so dass bei Präparaten, bei welchen keine Kernfärbung in Anwendung gebracht ist, die Muskelfasern ringförmig erscheinen. (Siehe Fig. 6.)

---

[1] Er schwankt zwischen 46μ und 260μ.

Nachdem wir so in Kürze die Eigenthümlichkeiten der Muskelspindeln in den verschiedenen Altersperioden angeführt haben, wollen wir zum Schlusse die Ansichten über das Wesen und die Function dieser Organe einer näheren Betrachtung unterziehen.

A. Für die Anschauung, dass die Muskelspindeln mit dem Wachsthum und der Entwicklung der Muskelfasern im Zusammenhange stehen, kann geltend gemacht werden: der jugendliche Zustand der Muskelfasern, die häufig centrale Lage der Kerne, der Kern- und besonders der Nervenreichthum. Allein wir müssen dagegen Folgendes einwenden:

1. Wir haben nie eine Beobachtung gemacht, welche darauf schliessen liesse, dass sich eine Muskelspindel durch Verdünnung oder Ausdehnung der Hüllen, durch Vermehrung der Muskelfasern oder durch Verdickung derselben (beim Erwachsenen) in ein gewöhnliches Secundärbündel umwandelt. Es gibt überhaupt keinen Übergang der Spindeln zum typischen Muskelbündel, sondern sie sind immer scharf abgegrenzt und charakteristisch geformt. Wir sind daher geneigt, die Muskelspindeln als bleibende Gebilde anzusehen.

2. Die Zahl der in einer Spindel befindlichen Muskelfasern steht nicht immer in einer bestimmten Beziehung zu dem Alter des Individuums, sondern man findet bei Embryonen dieselbe Zahl, ja manchesmal noch eine grössere als bei Erwachsenen (Fig 1 und 6). Geht man von der Voraussetzung aus, dass die Muskelspindeln während des Lebens als solche erhalten bleiben, so müsste bei fortlaufender Vermehrung der in ihr enthaltenen Muskelfasern die Zahl der letzteren beim Erwachsenen weitaus grösser sein, was keineswegs zutrifft. Die Dickenunterschiede der Muskelfasern in einer und derselben Spindel sprechen zwar scheinbar für die Vermehrung, beziehungsweise für eine fortschreitende Ausbildung der Muskelfasern; bedenkt man aber dass diese Unterschiede sich mit der Zeit nicht ausgleichen, d. h. die kleineren Muskelfasern sich nicht zu grösseren heranbilden, sondern als solche fortbestehen, wie dies aus Präparaten von Neugeborenen und Erwachsenen zu entnehmen ist, dass endlich keine weitere Theilung erfolgt, so deutet dies darauf hin, dass sich die Fasern nicht in einem Wachsthums- und Entwicklungs-

stadium befinden, sondern, dass sie sich zu der Ausbildung des Muskels ganz indifferent verhalten.

3. Auch die Mächtigkeit und Straffheit der Hüllen der Muskelspindeln spricht entschieden gegen die oben erwähnte Ansicht; denn einmal ist sicher, dass die Hauptmasse der Fasern eines Muskels sich nicht innerhalb von Muskelspindeln entwickelt und dass die Muskelfasern während ihrer ersten Bildungsperiode nicht von deutlichen Perimysien umgeben sind, die letzteren sich vielmehr erst allmälig mit dem Wachsthum der Muskelfasern stärker heranbilden. Anderseits finden wir auch bei der Entwicklung anderer Gewebe (z. B. Nerven, Drüsen) niemals, dass die innerhalb derselben auftretenden Anlagen neuer Gewebselemente durch mächtige Bindegewebsmassen von den übrigen abgesondert wären.

4. Dass wir die meisten Spindeln bei einem stark abgemagerten Individuum fanden, dürfte wohl nicht im entferntesten dafür sprechen, dass die Muskelspindeln zur Entwicklung neuer Fasern in Beziehung stehen.

B. Gegen die Anschauung, dass die Muskelspindeln der Degeneration (physiologischen Atrophie) anheimfallende Muskelbündel seien, spricht, wie wir glauben, Folgendes:

1. Die embryonalen Charaktere der in den Spindeln befindlichen Muskelfasern, sowohl beim Erwachsenen als bei jugendlichen Individuen, die centralen Kerne, die ringförmige Anordnung der Fibrillen, die gelegentlich eine stärkere Tinction annehmen.

2. Das normale Aussehen der Muskelfasern, sowie das Fehlen späterer Stadien der Atrophie.

3. Der Mangel von Überresten der Spindeln, das heisst, es kommen beim Erwachsenen niemals compacte, den ehemaligen Spindeln entsprechende Bindegewebsstränge vor, welche die charakteristische Färbung der inneren Scheide zeigen.

4. Der Mangel eines Überganges von ganz normal beschaffenen Secundärbündeln zu Muskelspindeln. Was mit einem solchen Übergange verwechselt werden könnte, sind die Enden der Spindel (Taf. III und IV, 3, 17, 18), weil die innere Scheide hier fehlt und die Muskelfasern an Zahl abnehmen.

5. Der grosse Nervenreichthum wird durch diese Rückbildungshypothese gar nicht erklärt; die Annahme, dass die Nervenfasern während der Rückbildung der Muskelfasern unver-

ändert erhalten bleiben sollen, erscheint uns als eine ziemlich willkürliche und wird durch anderweitige Erfahrungen über Degeneration nicht gestützt.

C. Hinsichtlich der von Golgi gegebenen Anregung glauben wir bemerken zu dürfen, dass gewiss nichts entgegensteht, die Räume, welche man zwischen den Lamellen der inneren Scheide und überhaupt im Innern der Spindel so häufig antrifft, den Gewebsspalten im Bindegewebe gleichzustellen; insoferne diese mit dem Lymphgefässystem in Beziehung stehen, mag dieses auch von den erwähnten Lücken gelten. Dass aber die Spindeln an sich besondere zum Lymphgefässystem gehörende Einrichtungen darstellen sollten, dafür fehlt es an näheren Anhaltspunkten, insbesonders an dem Nachweis des directen Zusammenhanges mit dem Lymphgefässystem des Muskels.

D. Bei diesem Stande der Dinge scheint uns die von Ranvier, Roth, Mays[1] und Kerschner geäusserte Meinung, nach welcher die Muskelspindeln besondere Apparate des Nervensystems darstellen, die grösste Beachtung zu verdienen. Das Vorkommen einer dicken Bindegewebsscheide, welche analog den Hüllen anderer Nervenendkörperchen betrachtet werden kann, und der Umstand, dass Kerschner ganz besondere Anordnungen und Endigungen der Nerven in den Muskelspindeln gefunden hat, sprechen für diese Anschauung. Auch das Vorkommen der Spindeln in jedem Alter (vom Fötus bis zum Erwachsenen), ihre Grössenzunahme in der Wachsthumsperiode und die fast gleiche Zahl der Muskelfasern in den Spindeln, in den verschiedensten Lebensaltern stehen damit in gutem Einklang.

Einen Grund gegen die Annahme dieser Anschauung wissen wir nicht namhaft zu machen.

Gewiss wäre es für die Muskelphysiologie von grosser Bedeutung, wenn in diesen Gebilden Einrichtungen aufgedeckt worden wären, welche im Sinne Kerschners dem „Muskelsinne" dienstbar wären, das heisst, uns eine Vorstellung über den jeweiligen Constractionszustand des Muskels vermitteln würden.

---

[1] Histo-physiologische Untersuchungen über die Verbreitung der Nerven in den Muskeln. Zeitschrift für Biologie XX, 1884, Seite 450.

Erklärung der Tafeln.

Fig. 1. Muskelspindel aus dem M. sartorius eines 24 *cm*. langen Embryo im Querschnitte. *a* = äussere Scheide, *b* = innere Scheide der Spindel *c* = Muskelfasern innerhalb der Spindel, *d* = solche ausserhalb der Spindel.
Durchmesser der Spindel = 67·5 μ.
Zahl der Muskelfasern innerhalb der Muskelspindel: 11. Grösse derselben: dickste = 11·25 μ, dünnste = 6·75 μ; Dimensionen der ausserhalb der Spindel befindlichen Muskelfasern: dickste = 15·75 μ, dünnste = 3·50 μ, mittlere = 6·75 μ.

Fig. 2 zeigt die Lage einer Muskelspindel und das Verhältniss derselben zum Bindegewebe, zu den Gefässen und Nerven. *a* = Spindel, *b* = Nerven, *c* = Gefäss. Entnommen dem Sartorius eines neunjährigen mageren Kindes.

Fig. 3 gibt die in der vorigen Abbildung dargestellte Muskelspindel in starker Vergrösserung. *a* = äussere Scheide bei α, β und γ, mit dem interstitiellen Bindegewebe in Zusammenhang stehend *b* = innere Scheide, aus Zügen und Lamellen bestehend, welche sich bis ins Innere des Spindelhohlraumes erstrecken, *c* = eine in der inneren Scheide liegende Muskelfaser, *d* = Nerven in der Scheide, *e* = Querschnitte von in der Spindel liegenden Nervenfasern, *f* = Zellen mit grossem, stark tingiertem Kern, = *g* Muskelfasern ausserhalb der Spindel.
Grösster Durchmesser der Spindel im Querschnitte = 238·50 μ.
Kleinster Durchmesser der Spindel = 180·00 μ.
Der grösste Durchmesser der dicksten Muskelfaser der Spindel = 18 μ; der kleinste = 15 μ.
Die dünnsten Muskelfasern haben einen Querdurchmesser von 5—7 μ.
Die Dicke der inneren Scheide an der dünnsten Stelle = 20·25 μ, dort wo der Nerv in der Scheide liegt = 54·00 μ.
Muskelfasern in den übrigen Theilen des Muskelpräparats: die dicksten = 29—31 μ; die dünnsten = 6—7 μ; die meisten (mittleren): 13—15 μ. Anzahl der Muskelfasern innerhalb der Spindel: 13.

Fig. 4. Ebenfalls von einem neunjährigen, mageren Kinde:
Grösster Durchmesser der Muskelspindel = 130·50 μ; kleinster = 121·80 μ.
Die mächtigste von den in der Spindel enthaltenen Fasern misst, 18·20 μ; die dünnste 6·96 μ.

Die Anzahl der Muskelfasern = 12; *a* = eintretender Nerv, *c* = Muskelfasern, *b* = Septa (Perimysien).

Fig. 5. Entnommen dem Sartorius eines Erwachsenen, sowie Fig. 6.
Der grösste Durchmesser der Muskelspindel beträgt 162·92 μ; der kleinste 73·60 μ.
Die dickste Muskelfaser innerhalb der Spindel misst 29·44 μ; die dünnste 11·01 μ.
Die Dicke der ausserhalb der Muskelspindel befindlichen Muskelfasern *(b)* beträgt: 78·75 μ bei den dicksten; 31·5 μ bei den mittleren und 9 μ bei den dünnsten.
Dicke der Scheide *(c)*: 7·36—14·72 μ.
Zahl der Muskelfasern *(a)* innerhalb der Spindel: 10. *d* = Nerv.

Fig. 6. Der grösste Durchmesser der Muskelspindel = 222·12 μ; der kleinste = 136·16 μ.
Die dickste Muskelfaser innerhalb der Spindel misst 18·9 μ, die dünnste 11·04 μ.
Zahl der Muskelfasern innerhalb der Spindel: 4.
Dicke der Scheide: 11·04 μ.
a = Muskelfasern mit central liegenden Kernen, *b* = Scheiden der Spindel, *c* = ausserhalb der Spindel liegende Muskelfasern.

Serienschnitte.

(Frühgeborenes Kind aus dem 9. Embryonalmonate. — Die Schnitte sind ungefähr der Mitte des musc. sartorius entnommen. — Sublimat-Pikrinsäure-Härtung, Eosin-Haematoxylin-Färbung. Dicke der einzelnen Schnitte = 25—30 μ. Länge der Muskelspindel = 2·5 *mm.*)

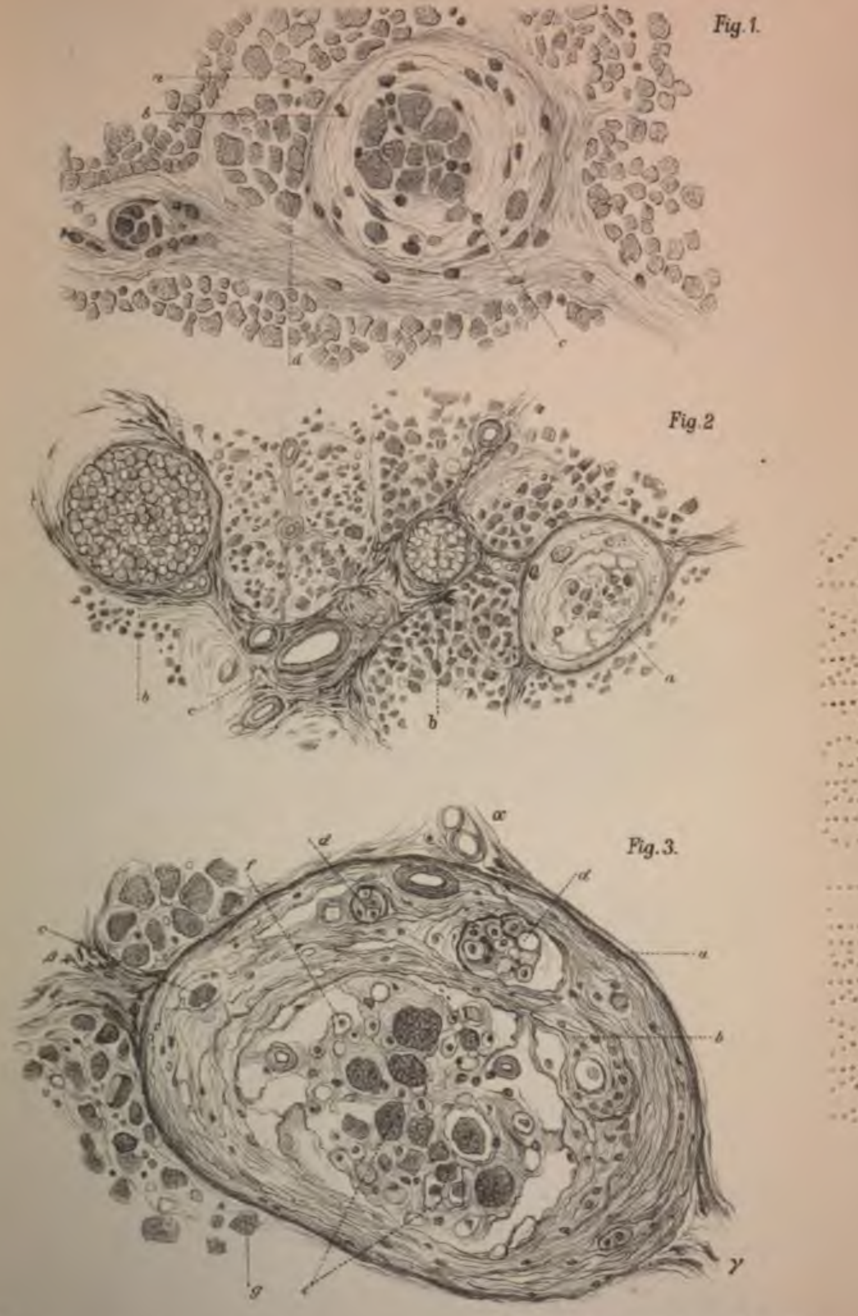
1. (1. Schnitt der Serie.) *x* und *s*, zwei abgesprengte Muskelfasern, welche später einen Theil der innerhalb der Muskelspindel befindlichen Fasern bilden.

2. (8. Schnitt.) Die mit *s* bezeichnete Muskelfaser hat sich, wie aus dazwischen liegenden Schnitten ersichtlich, *x* genähert. *g* = Gefäss, *c* = Gefässast.

3. (14. Schnitt.) Um die abgetrennten Muskelfasern sieht man eine deutliche Kernvermehrung.

4. (20. Schnitt.) Die so von den übrigen abgetrennten Muskelfasern *(a)* liegen eng aneinander; eine einfache Reihe von Kernen, welche durch ihre Fortsätze in gegenseitiger Verbindung zu stehen scheinen, umgibt sie kreisförmig. Das Sarkolemma ist sehr kernreich. Das Ganze ist schon deutlich von den benachbarten Secundärbündeln zu unterscheiden. In einiger Entfernung ein Nerv (noch nicht im Felde), näher der Spindel ist ein Gefäss sichtbar *(g)*.

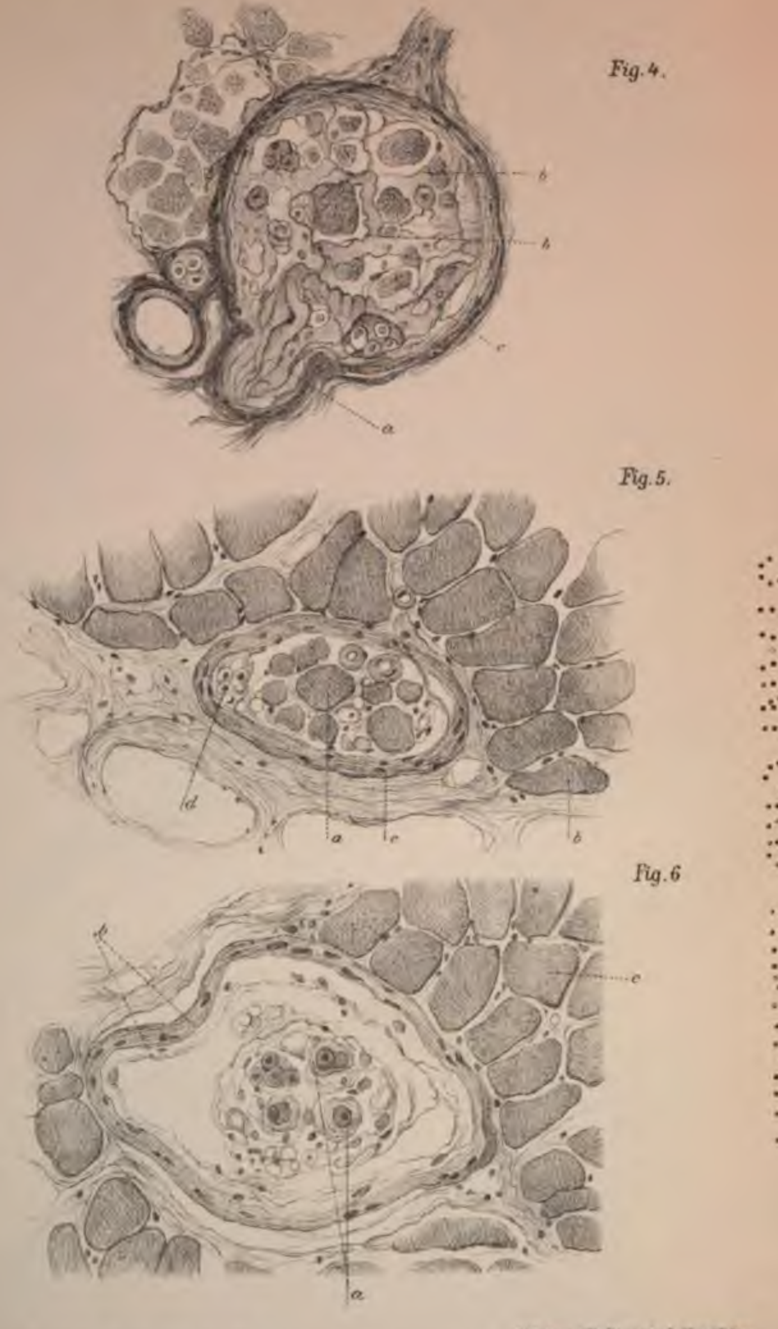
5. (29. Schnitt.) Der Nerv *(d)* rückt näher heran. Das Gefäss schickt einen Ast *(c)*, zur Muskelspindel, deren gestreifte, mit einer doppelten



Autor delin.

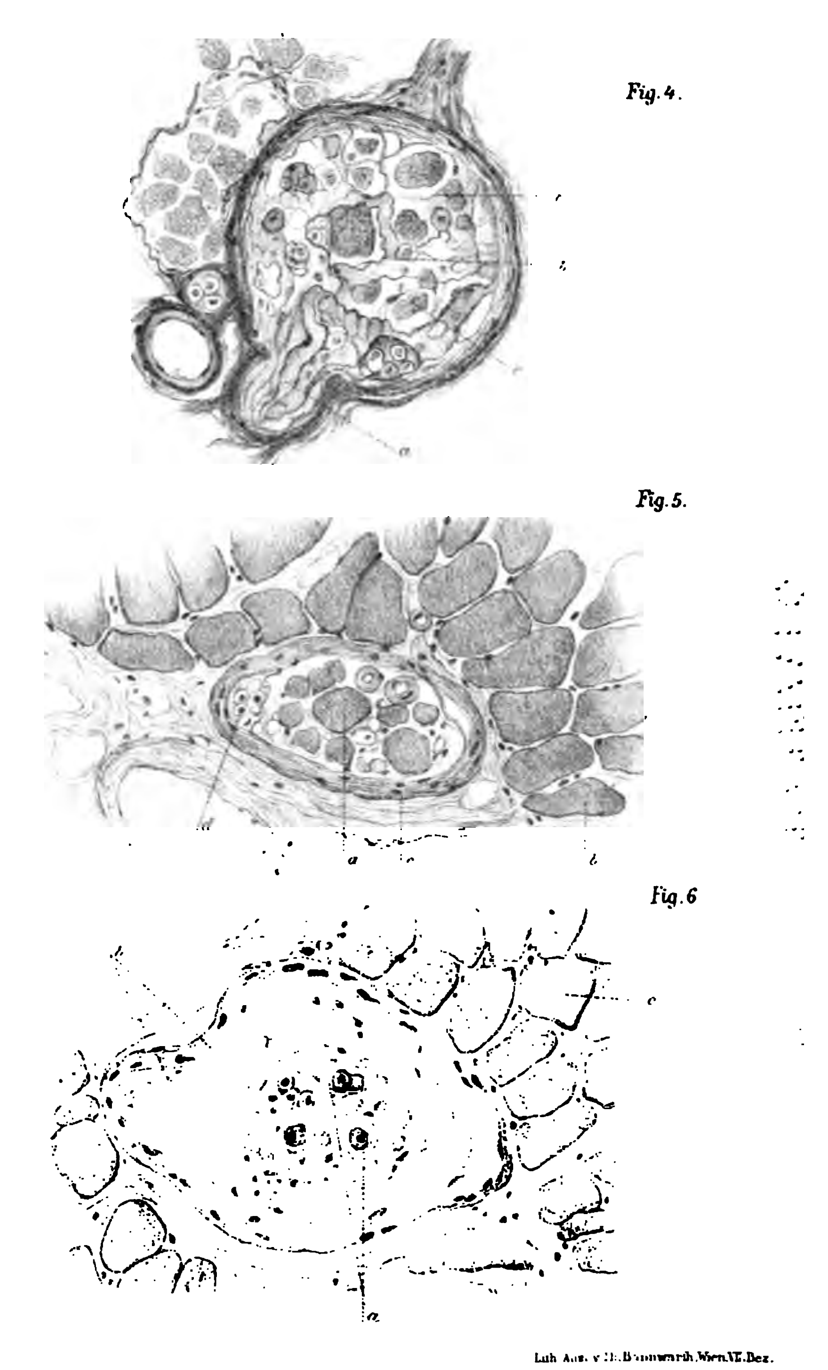
Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.





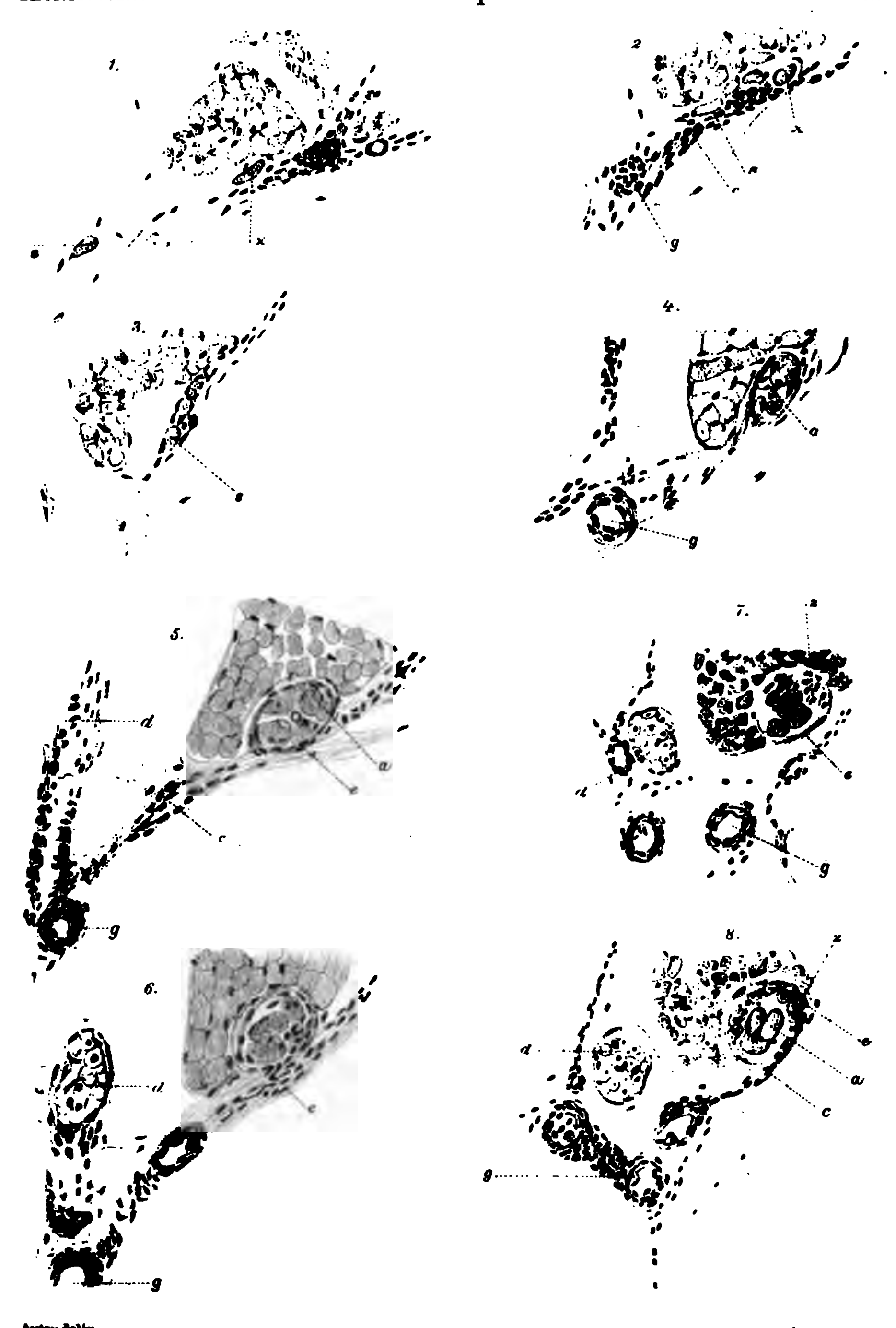
Autor delin.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.

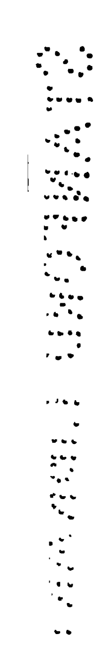


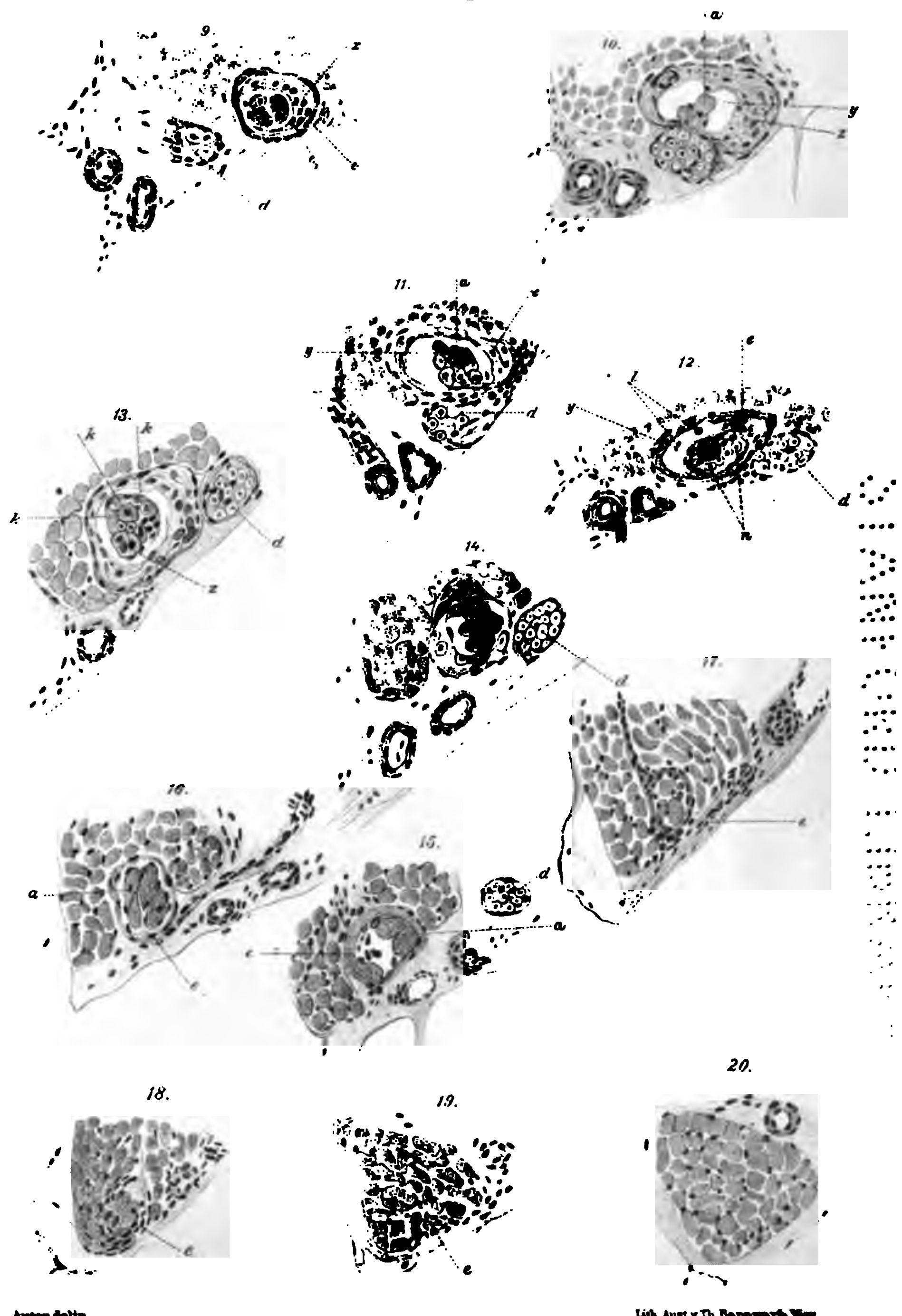
Autor delin.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.



Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth





Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien

Kernreihe versehene Scheide *(e)* dicker geworden ist, wie auch überhaupt die Spindel im Querschnitte zugenommen hat.

6. (32. Schnitt.) Der Nerv *(d)* rückt noch näher heran; man sieht, wie der Gefässzweig *(c)*, die Scheiden durchbohrend, in die Spindel eintritt.

7. (36. Schnitt.) Man sieht (bei *z*) farblos gebliebene, gelatinöse Zellen, mit deutlichen Kernen. (Einige davon dürften wohl Nervenfasern im Querschnitte sein.)

8. (38. Schnitt.) Die oben genannten Zellen *(z)* sind zahlreicher als früher; ein neuer Gefässzweig *(c)* durchbricht die Scheiden *(e)* und tritt in die Spindel ein.

9. (42. Schnitt.) Die Muskelspindel, welche bis jetzt eine mehr oder weniger runde oder ovale Form besessen hat, wird unregelmässig; die Scheiden *(e* und e_1*)* werden mächtiger. Diese rasche Umänderung, sowie das Auftreten von Nervenfasern und Zellen in der Spindel sind Zeichen des nahen Nerveneintrittes in dieselbe.

10. (47. Schnitt.) Die Muskelspindel ist gross und unregelmässig. Die Muskelfasern *(a)* liegen in der Mitte, oben und unten in Zusammenhang mit Nervenfasern; auch gelatinöse, kernhaltige Zellen *(z)* besetzen nur zum Theil die Spindel; rechts und links von den Muskelfasern befindet sich ein leerer Raum *(y)*. Der Nerv *(d)* liegt den Spindelscheiden an.

11. (49. Schnitt.) Das Bild im allgemeinen so wie früher. Allein man sieht, dass der Nerv *(d)* eintritt.

12. (53. Schnitt.) Der Nerv *(d)* entfernt sich, nachdem er dünner geworden; in der Spindel befindet sich in diesem Schnitte ein grosser, von einem zarten Gerinnsel gefüllter Hohlraum. Es sind deutlich 4 Nervenfasern *n* zu sehen; bei *l* = Lymphzellen.

13. (56. Schnitt.) Die gallertartigen Zellen *(z)*, zarte Bindegewebsfasern und Kerne nehmen den grössten Theil des innerhalb der Spindel befindlichen Hohlraumes ein, während den kleineren Theil die Muskelfasern selbst ausfüllen.

14.—18. (58.—79. Schnitt.) Die Spindel wird wieder kleiner, ihre Form rund oder oval, die Scheiden *(e)* verdünnen sich wieder, der Durchmesser der ersteren nimmt auch ab. Bei *e* in 17 und 18 bildet nur eine Kernreihe die Umhüllung der Muskelspindel (vergl. Fig. 4).

19. (88. Schnitt.) Der Ort, wo die Spindel in höheren Schnitten lag, ist durch einen Kernhaufen *(e)* gekennzeichnet.

20. (101. Schnitt.) Stellt ein ganz normales Secundärbündel dar.

XXVI. SITZUNG VOM 10. DECEMBER 1891.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni—Juli 1891), Abth. III des 100. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz, betitelt: „Das Verhalten des Wasserstoffes zu Blei und anderen Metallen", von G. Neumann und F. Streintz.

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien übersendet eine in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: „Über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cinchonin".

Der Secretär legt behufs Wahrung der Priorität vor:

1. Ein versiegeltes Schreiben von Herrn Joseph Grossmann, Oberingenieur der österr. Nordwestbahn in Wien, mit der Aufschrift: „Wellenkamm und Wellenstreckung".
2. Eine offene Mittheilung von Herrn Jakob Burgaritzki, Maler in Wien, unter dem Titel: „Atmosphärischer Luftdruckmotor, auch Vacuummotor, Princip".

Ferner theilt der Secretär mit, dass zu dem in der Sitzung vom 12. November l. J. behufs Wahrung der Priorität vorgelegten versiegelten Schreiben des Dr. Th. v. Truszkowski in Cairo die nachträgliche Inhaltsangabe eingelangt ist, welche lautet: „Beschreibung eines bei tropischem Leberabscesse gefundenen Bacillus".

Das w. M. Herr Intendant Hofrath Fr. Ritter v. Hauer überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung, unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntniss der Cephalopoden aus

der Trias von Bosnien. I. Neue Funde aus dem Muschelkalk von Han Bulog bei Sarajevo".

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Einige Resultate stündlicher meteorologischer Beobachtungen auf dem Gipfel des Fuji (3700 *m*) in Japan".

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitäts-Sternwarte in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über den Kometen des Jahres 1689".

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht seinen dritten vorläufigen Bericht über „Eine neue magnetische Aufnahme Österreichs".

XXVII. SITZUNG VOM 17. DECEMBER 1891.

Der Vorsitzende, Herr Vice-Präsident Hofrath Dr. J. Stefan, gibt Nachricht von dem am 10. December l. J. erfolgten Ableben des ältesten wirklichen Mitgliedes der kaiserlichen Akademie, emerit. Professor Dr. Albert Jäger in Innsbruck.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt den eben erschienenen 58. Band, Jahrgang 1891, der Denkschriften vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Mittheilung über eine von Herrn med. stud. W. Pascheles auf der Klinik des Herrn Prof. A. Přibram ausgeführte Untersuchung, betreffend den „Einfluss des Hautwiderstandes auf den Stromverlauf im menschlichen Körper“.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer übersendet eine Abhandlung von Herrn J. A. Gmeiner in Innsbruck, betitelt: „Die Ergänzungssätze zum bicubischen Reciprocitätsgesetze“.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Kenntniss der Milchbezahnung der Gattung *Entelodon* Aym.“, von Prof. Dr. Rud. Hoernes an der k. k. Universität in Graz.
2. „Beitrag zur constructiven Theorie der windschiefen Regelflächen mit zwei Leitgeraden und einem Leitkegelschnitt“, von Prof. Heinrich Drasch an der k. k. Realschule in Linz.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht einen kurzen Bericht über die während der diesjährigen Tiefsee-Expedition angestellten Tiefsee-Operationen und pelagischen Fischereien im östlichen Mittelmeere.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. Wilhelm Roux in Innsbruck, betitelt: „Über die morphologische Polarisation von Eiern und Embryonen durch den elektrischen Strom, sowie über die Wirkung des elektrischen Stromes auf die Richtung der ersten Theilung des Eies. (Ein Beitrag zur Entwicklungsmechanik des Embryo.)“

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. E. v. Mojsisovics überreicht eine Abhandlung von Dr. Fritz v. Kerner in Wien, betitelt: „Die Verschiebungen der Wasserscheide im Wippthale während der Eiszeit“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine im chemischen Institute der k. k. Universität Graz von A. Schubert und Zd. H. Skraup ausgeführte Untersuchung, betitelt: „Das Verhalten von Chinin und Chinidin gegen Jodwasserstoff“.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung von Ed. Mazelle in Triest, betitelt: „Untersuchungen über den täglichen und jährlichen Gang der Windgeschwindigkeit zu Triest“.

Herr Anton Handlirsch in Wien überreicht den VI. Theil seiner „Monographie der mit *Nysson* und *Bembex* verwandten Grabwespen“.

Beiträge zur Histologie menschlicher Organe.

I. Duodenum. II. Dünndarm. III. Mastdarm

von

Dr. Joseph Schaffer,

Privatdocenten, Assistenten am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. December 1891.)

Im Folgenden sollen in zwangloser Folge Beobachtungen mitgetheilt werden, die im Wesentlichen an Schnitten menschlicher Organe gemacht wurden, welche bei den histologischen Übungen an die Studenten zur Vertheilung gelangten. Bei dieser Art der Untersuchung ist es ermöglicht, in kurzer Zeit eine genügend grosse Anzahl von Präparaten durchzusehen, um Zufälligkeiten vom typischen Vorkommen zu unterscheiden; andererseits war ich durch die Güte der Vorstehung des hiesigen Institutes für pathologische Anatomie, sowie Herrn Prof. Toldt's in der angenehmen Lage, vielfach lebend conservirtes Material (von Operationen) und sehr frisch zur Erhärtung gelangtes von Justificirten zu dieser Massenuntersuchung zu erhalten. Da nun solches Material vom Menschen im Allgemeinen nicht oft zur Beobachtung gelangt, dürften die nachfolgenden Mittheilungen einiges Interesse beanspruchen, wenn sie auch manchmal nur bei Thieren bereits Bekanntes bestätigen.

I. Über die Brunner'schen Drüsen des Menschen.

Die gang und gäbe Darstellung in Wort und Bild beschreibt die Brunner'schen Drüsen in der Submucosa, zwischen Muscularis mucosae und M. propria gelegen. Diese Darstellung geben

z. B. Kölliker,[1] Hoffmann,[2] Toldt,[3] Klein[4] u. A. Auch Schlemmer,[5] der speciell nur das Duodenum vom Menschen untersuchte, scheint sich dieser Ansicht anzuschliessen, wenn er sagt: „Der Ausführungsgang durchbohrt, wie bekannt, die Schleimhaut sammt dem darunter liegenden Muskellager". Dieser Anschauung entsprechen auch die Abbildungen, die allerdings meistens thierischen Präparaten entnommen sind.

Ich finde nun an Schnitten durch das wohlerhaltene Duodenum eines Justificirten, das in Müller'scher Flüssigkeit erhärtet ist, regelmässig einen Theil des Körpers der Brunner'schen Drüsen über der Muscularis mucosae im Schleimhautgewebe gelegen.

Ich bemerke ausdrücklich, dass die Schnitte aus einer Partie des Duodenum genommen wurden, die bereits 6 *cm* vom Pylorus entfernt sind, weil bekanntlich in der Nähe des Pylorus die Schläuche der Pylorusdrüsen, welche denselben histologischen Bau zeigen wie die Brunner'schen Drüsen, die Muscularis mucosae durchbrechen und theilweise in die Submucosa zu liegen kommen.

Was nun die Brunner'schen Drüsen in der Schleimhaut anlangt, so sind es oft nur einzelne Schläuche, welche leicht an ihrem hellen hohen Cylinderepithel mit dem basalständigen Kern erkannt werden; oft sind es auf längere Strecken hin mächtige Drüsenmassen, welche die Lieberkühn'schen Drüsen verdrängen. Ich erinnere nebstbei daran, dass das Vorkommen einzelner Drüsenschläuche, ja selbst grösserer Partien derselben zwischen den Lieberkühn'schen Krypten nach der früher viel geübten Holzessig-Alkohol-Methode leicht übersehen werden können, da, wie bereits Schwalbe[6] hervorhebt, sich an solchen Präparaten alle drüsigen Theile gleichmässig braun gefärbt zeigen. Deutlich wird der Unterschied an Alkohol-Carmin-Präparaten oder besonders solchen aus Müller'scher Flüssigkeit, die

---

[1] Handbuch der Gewebelehre. V. Aufl. 1867, S. 415.

[2] Hoffmann-Schwalbe, Lehrbuch der Anatomie des Menschen. II. Aufl. 1877, 1. Bd., S. 564.

[3] Lehrbuch der Gewebelehre. II. Aufl. 1884, S. 440.

[4] Grundzüge der Histologie. II. Aufl. 1890, S. 250.

[5] Beitrag zur Kenntniss des feineren Baues der Brunner'schen Drüsen. Sitzgber. d. k. Akad. 60. Bd. 1869.

[6] Arch. f. mikr. Anat. Bd. VIII., S. 92—140.

mit Hämatoxylin-Eosin gefärbt werden. Ein solches gibt die Figur 1 wieder, an der man sich von der Mächtigkeit der Drüsenlager in der Schleimhaut überzeugen kann.

Dass diese Lage nichts dem menschlichen Duodenum Eigenthümliches ist, geht aus folgender Bemerkung Schwalbe's[1] hervor: „Bei besonders reichlich entwickelten, dicht aneinander gepressten Drüsenkörpern kommt es nicht selten vor, dass Gruppen von Alveolen von der Nervea aus in die Schicht der Lieberkühn'schen Drüsen ziemlich weit hineinragen, wie ich dies beim Schweine gefunden habe, und wie es Middeldorpf[2] vom Kalbe abbildet."

Andererseits scheint das menschliche Duodenum diese Eigenthümlichkeit öfter, ja wohl regelmässig zu zeigen, wie ich mich durch Untersuchung mehrerer anderer menschlicher Duodena überzeugen konnte.

Verson[3] lässt „gar nicht selten einen Acinus über die muscularis mucosae gegen die Schleimhaut vorragen; die treffendste Schilderung gibt jedoch Krause,[4] wenn er sagt: „sie liegen sowohl in der Dicke der Schleimhaut, als in das submucöse Bindegewebe eingebettet." Aus der neuesten Arbeit über die Brunner'schen Drüsen von Kuczyński,[5] welcher seine Untersuchungen auf eine grosse Reihe der verschiedensten Säugethiere ausdehnte, entnehme ich, dass Renaut[6] ebenfalls das Duodenum eines justificirten Menschen untersucht hat und in demselben zwei durch die musc. muc. von einander getrennte Schichten Brunner'scher Drüsen fand. Diese Angabe bestätigt auch Kuczyński mit dem Zusatze: „der umfangreichere Theil derselben liegt jedoch in der Submucosa.[7] Zum Schlusse mögen noch einige Bemerkungen über den Bau der Brunner'schen Drüsen, besonders mit Bezug auf die beiden letztgenannten Arbeiten hier Platz finden.

[1] L. c. S. 99.

[2] Disquisitio de glandulis Brunnianis. Diss. Vratisl. 1846.

[3] Stricker's Gewebelehre, 1871.

[4] Allgemeine Anatomie, 1876, S. 213.

[5] Internationale Monatsschr. f. Anatomie und Physik. Bd. VII, 1890, S. 419—446.

[6] Gazette medicale de Paris. 1879.

[7] L. c. S. 433.

Die Zusammensetzung der dem freien Auge als Körner (acini) erscheinenden Drüsen aus langen Schläuchen wird an günstigen Schnitten leicht erkannt; ich finde an meinen Präparaten oft Schläuche von beträchtlicher Länge (bis zu 0·42 *mm*), denen seitlich nur kleine, beerenartige Ausbuchtungen aufzusitzen scheinen. Man hat nach Schwalbe die Drüsen desshalb wohl auch als acino-tubulöse bezeichnet. Diese „acini" erweisen sich aber meistens als Einmündungsstellen von gewundenen Seitenzweigen; es kann also wohl kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass die Brunner'schen Drüsen aus verästelten, tubulösen, stark gewundenen und verschlungenen Schläuchen bestehen. Wenn Kuczyński ein Charakteristicum der Brunner'schen Drüsen des Menschen in dem Mangel längerer, gesonderter Ausführungsgänge zu sehen glaubt, so muss ich auf meine naturgetreue Abbildung verweisen. Ich fand vielfach Ausführungsgänge von 0·5 *mm* Länge, welche zwischen den Lieberkühn'schen Drüsen hindurch sich bis an die Darmoberfläche erstrecken. Sehr häufig münden sie jedoch auch in den Fundus der Krypten, wie es Rénaut beschrieben hat, und wovon Fig. 2 ein Beispiel gibt. Auffallend ist hier der plötzliche Wechsel der hellen Zellen, mit ganz an die Peripherie gedrängtem Kern und schnabelförmigem Fortsatz (Schwalbe, vergl. Fig. 2) mit den dunklen, cylindrischen Drüsenzellen der Krypten. Nach Rénaut sind die Zellen der Brunner'schen Drüsen mit Schleim erfüllt und auch Kuczyński hält sie wegen ihrer Färbbarkeit mit Azoblau für Schleimzellen. Dabei darf man sich jedoch nicht vorstellen, dass es sich um eine Schleimsubstanz, wie z. B. in den Becherzellen der Krypten handelt. Delafield's Hämatoxylin ist nach Härtung in Müller'scher Flüssigkeit ein empfindliches Reagens auf Schleim; die Brunner'schen Drüsen bleiben damit jedoch ungefärbt. Erwähnen muss ich jedoch, dass an meinen Präparaten die Drüsenkörper, welche in der Submucosa liegen und im Vergleich zu den in der Schleimhaut gelegenen Partien vielfach engere Schläuche besitzen, nicht das reine Eosinroth zeigen,[1] so dass

[1] Auch bei der Vesuvinfärbung zeigen sich verschiedene Schläuche verschieden intensiv gefärbt. Ich erinnere daran, dass Drasch (diese Ber. Bd. 82, 1880, S. 186) an den Brunner'schen Drüsen des Meerschweinchens Zellgruppen beschrieben hat, welche durch stärkere Vergoldung gegenüber

eine leichte Beimengung von Blau nicht ausgeschlossen werden kann. Das ist aber keine charakteristische Schleimreaction. Man müsste also annehmen, dass es sich in meinen Präparaten um physiologisch erschöpfte Drüsen handelt, wogegen ich bemerke, dass ich überhaupt noch nie eine Brunner'sche Drüse des Menschen sich mit Hämatoxylin färben sah, oder, dass wir es hier mit ähnlichen „Schleimzellen“ zu thun haben, wie sie Bizzozero[1] im Colon des Kaninchen beschreibt, die sich ebenfalls unempfindlich gegen die bekannten Schleimfärbemittel verhalten. Dafür spricht, dass sie auch mit Safranin keine Gelbfärbung zeigen, besonders aber ihr eigenthümliches Verhalten gegen das empfindlichste Schleimfärbemittel, das Vesuvinbraun. Da bräunen sich die Schläuche, wenn auch viel schwächer, als der Inhalt der Becherzellen. An solchen Präparaten sieht man am besten die Einmündung der Brunner'schen Drüsen in die Krypten, deren Zellen ungefärbt bleiben. Die Schleimnatur der Brunner'schen Drüsen ist also eine wesentlich andere, als die der Becherzellen im Dünn- und Mastdarm und der Schleimspeicheldrüsen.

II. Beobachtungen am menschlichen Dünndarm.

An Schnitten durch ein aus mir unbekannten Gründen resecirtes Jejunum werden in den schlauchförmigen Drüsen zahlreiche Kerntheilungen beobachtet. Das ganze Darmstück wurde in Sublimat fixirt und wurden verschiedene Partien desselben in Längsschnitte zerlegt, die vorwiegend mit Delafield's Hämatoxylin und Eosin gefärbt wurden. Makroskopisch zeigt das gehärtete Object keinerlei wahrnehmbare pathologische Veränderungen; mikroskopisch sieht man die Venen der Submucosa grösstentheils dilatirt und prall mit Blutkörperchen gefüllt, wobei die grosse Anzahl der polymorphkernigen Leukocyten auffällt. Ebenso erscheinen die Venen der Zotten und Lymphknoten etwas dilatirt. Ausser diesen leicht hyperämisch-entzündlichen Erscheinungen, die sich zumeist auf die Submucosa beschränken, erscheint die Schleimhaut vollkommen normal.

---

anderen hervortreten, was D. auf verschiedene physiologische Zustände zurückführt.

[1] Arch. f. mikr. Anat. Bd. XXXIII. S. 239.

Die Schleifen und Fäden der Mitosen sind meist conglutinirt und die ganze klumpige, mit zackigen Rändern versehene Figur intensiv mit Hämatoxylin gefärbt, so dass sie dem geübten Auge bereits bei schwacher Vergrösserung wahrnehmbar ist. Gleich stark gefärbt sind nur die Kerne der Leukocyten, welche auch im Drüsenepithel, viel zahlreicher jedoch im Zottenepithel gefunden werden und bei ihrer bizarren Form leicht Kerntheilungen vortäuschen können; vor einem solchen Irrthum bewahrt die aufmerksame Untersuchung bei starker Vergrösserung. Immer sind die mitotischen Kerne in der Zellreihe emporgerückt, dem Lumen der Drüse zu und zwar steht die Spindelachse meist parallel zum Mantel des Drüsenschlauches, d. h. die Theilungsebene parallel zu den Längsaxen der einzelnen Drüsenzellen; doch finden sich auch Abweichungen von dieser Regel nicht selten (vergl. die Fig. 3). Man trifft alle Stadien der Mitose; häufig zeigen benachbarte Zellen dieselbe Phase z. B. das Dispirem. Was die Zahl und Vertheilung der Mitosen anlangt, so habe ich besonders betreffs letzterer nach Durchsicht von zahlreichen Schnitten die Behauptungen von Bizzozero und Paneth bestätigen können.

Bekanntlich wurde auf das Vorkommen von indirecten Kerntheilungen in den Lieberkühn'schen Krypten bereits von Pfitzner,[1] Bizzozero und Vassale,[2] Flemming[3] Heidenhain,[4] Gruenhagen,[5] Paneth[6] u. A. hingewiesen. Diese Beobachtungen betrafen zumeist Thiere. Paneth sagt:[7] „Auch beim Menschen scheinen in den Krypten reichliche karyokinetische Figuren vorzukommen"; doch hält er seinen Befund nicht für beweisend, weil sie schlecht conservirt waren und das Präparat einem nicht vollständig erwachsenen Individuum entstammte. Ich finde nun an meinem Objecte in den meisten Drüsen-

---

[1] Arch. f. mikr. Anat. Bd. XX. S. 177, 1882.

[2] Centralbl. f. med. Wissch. XXIII. 1885 — Arch. per le Scienze med. Vol. XI. 1887 — Virchow's Arch. Bd. CX. 1887 — Bizzozero, Atti del Congr. med. di Pavia 1887, I, S. 134. — Anat. Anz. 1888, S. 781 — Gazetta degli Ospitali 1889, Nr. 36.

[3] Arch. f. mikr. Anat. Bd. XXIV, S. 375.

[4] Arch. f. mikr. Anat. Bd. XXVII, 1886.

[5] Ebendort. Bd. XXIX, S. 139—146.

[6] Ebendort. Bd. XXXI.

[7] L. c. S. 176.

schläuchen wenigstens eine Mitose, in einzelnen aber auch 5–7. Zumeist sehe ich sie in der Nähe des Fundus und wie Flemming um den Drüseneingang, fast nie im Fundus selbst, d. h. in jenen Zellen, deren Längsaxe mit der des Drüsenschlauches zusammenfällt. Der Fundus wird meist von anderen Gebilden ausgefüllt, auf die wir noch näher eingehen werden. Ich erwähne dies in Übereinstimmung mit Paneth,[1] nach dessen Beobachtungen sie nur ausnahmsweise im Fundus der Krypten selbst liegen, während sie nach Bizzozero[2] in dem Blindsack und dem an diesem angrenzenden Abschnitt sehr zahlreich sind. Dagegen kann ich den Mangel von Karyokinesen im Zottenepithel, der von Paneth[3] und Bizzozero[4] betont wurde, nach genauer Durchsicht sämmtlicher Präparate bestätigen; in wenigen Fällen fand ich Mitosen an der Basis der Zotten, wo sie auch von Bizzozero und Vassale gesehen wurden.[5]

Das Emporrücken der mitotischen Kerne aus der Reihe der übrigen gegen das Drüsenlumen zu wird von allen Beobachtern bestätigt; dagegen ist das Verhalten des Zellleibes nicht sichergestellt. Rückt nur der Kern in der Zelle empor, wie Paneth[6] meint oder die ganze Zelle, wie Gruenhagen[7] vermuthet und es mir an einzelnen Stellen öfter geschienen. Die Frage ist schwer zu entscheiden, weil ich eben so selten, wie Paneth deutliche Zellgrenzen, besonders an den in Mitose begriffenen Zellen wahrnehmen konnte; Alkoholpräparate, an denen die Zellgrenzen durch Schrumpfung deutlich werden sollen, standen mir nicht zur Verfügung.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass auch in den Krypten des Menschen eine lebhafte Regeneration oder Neubildung von Zellen stattfindet.

---

[1] L. c. S. 175.

[2] Anat. Anz. 1888, S. 782. — Eine entgegengesetzte Behauptung findet sich im Archiv für mikr. Anat. Bd. XXXIII. S. 236.

[3] L. c. S. 137.

[4] Anat. Anz. 1888. S. 782.

[5] Virchow's Arch. Bd. CX, S. 172: „Sie sind ebenfalls sehr spärlich im Epithel der Zotten zu finden, ja streng genommen müssen wir sagen dass wir Mitosen nie anders, als an der Basis der Zotten gesehen haben.“

[6] L. c. S. 176.

[7] L. c. S. 144.

Obwohl man mir kaum den Einwurf machen wird, dass dieses zahlreiche Vorkommen von Mitosen in diesem Falle vielleicht theilweise durch die Hyperämie bedingt war, so war es mir doch angenehm, zum Vergleiche Dünndarmstücke von Justificirten untersuchen zu können, die theils in Sublimat-Pikrinsäure, theils in Platinchlorid und theils in Müller'scher Flüssigkeit fixirt, beziehungsweise gehärtet waren.

Der Reichthum an Mitosen tritt besonders schön an Schnitten des mit Platinchlorid behandelten Darmes hervor, die nach Flemming mit Safranin gefärbt wurden. Dabei färben sich nur Mitosen und Leukocytenkerne intensiv, während die Kerne der Epithelzellen fast ungefärbt bleiben, d. h. es färbt sich nicht ihre Kernmembran, ebensowenig ein Kernnetz, sondern nur ein oder mehrere Kernkörperchen oder kleinste Körnchen.

Nach solchen Präparaten wurden die Skizzen in Fig. 3 angefertigt, welche durchsichtig gedachte Krypten darstellen, in die genau nach ihrer Lage alle Mitosen eingezeichnet wurden, die bei Durchsuchung des Schlauches, der seiner ganzen Dicke nach in den Schnitt gefallen war, gefunden wurden. An diesem Objecte, sowie an dem Darm aus Pikrin-Sublimat ist auch vielfach die achromatische Kernspindel gut erhalten und wie im Hoden besonders an den Äquatorialplatten, die im Profil gesehen werden, deutlich sichtbar. Dies mag auch ein Beweis sein für das längere Überleben dieser zarten Gebilde, da der Darm doch erst $^1/_2$—1 Stunde nach dem Tode zur Verarbeitung kam.

An diese Bemerkungen über die Mitosen will ich noch einige Beobachtungen über die Zotten und ihr Epithel, sowie über Drüsen- und Becherzellen anfügen, wozu diese wohlerhaltenen Präparate willkommenen Anlass geben.

Das Zottenepithel erscheint grösstentheils in continuo von den Zotten abgehoben. Diese Erscheinung ist nach den Auseinandersetzungen Heitzmann's[1] durch die während des Todes eintretende Contraction der Zottenmuskeln bedingt und daher beim Fixiren der Stücke wohl schwerlich zu vermeiden; sie spricht aber auch gegen eine innigere Verbindung der Epithelzellen durch Ausläufer mit dem Zottenstroma (Heidenhain,

[1] Sitzgsber. der kais. Akad. zu Wien. Bd. 58, 1868, S. 4.

Gruenhagen, Davidoff.) Nicht an allen Stellen zeigt sich das Epithel abgehoben, an den unteren Theilen der Zotten ist es vielfach in situ geblieben und hebt sich von hier nach aufwärts durch eine immer weiter werdende Kluft vom Zottenkörper ab. Wären solche Ausläufer des Epithels vorhanden, so müsste man sie an den Übergangsstellen von in situ gebliebenem Epithel zum abgehobenen, wo der Zug der contrahirten Zotte gleichsam allmälig bis auf Null gefallen ist, ausgespannt sehen. Dies ist mir nun an keinem meiner Präparate gelungen; die Epithelzellen lösen sich vielfach mit ziemlich platten Enden von der Zottenoberfläche. Aber auch spitz ausgezogen oder aufgefasert erscheint vielfach das basale Ende, was jedoch leicht und ungezwungen durch die Wirkung des Reagens, die nicht an allen Zellen dieselbe ist, erklärt werden kann. Jedesfalls können an Schnittpräparaten, nach welchen z. B. Gruenhagen und v. Davidoff[1] urtheilten, in dieser Frage die mannigfachsten Täuschungen unterlaufen und kann man diese basalen Protoplasmafortsätze erst als thatsächlich vorhanden anerkennen, wenn es gelungen ist, sie an isolirten Epithelzellen nachzuweisen. Dies ist bisher meines Wissens nicht der Fall gewesen;[2] wie v. Davidoff[3] sagt, sind sie an isolirten Zellen abgerissen! Übrigens stellt Lipsky[4] bereits das Vorhandensein solcher Ausläufer bestimmt in Abrede.

Oft sieht man das basale Ende der Epithelien auch ausgezackt oder gezähnelt. Ich glaube nicht zu irren, wenn ich hier ähnliche Verhältnisse vermuthe, wie sie Drasch[5] an den Fussplatten der Trachealepithelien beschrieben hat und dass es sich auch hier um an ihren Rändern gebuchtete oder gezahnte Basalenden handelt, die von der Fläche gesehen, ein ähnliches Bild geben, wie versilberte Endothelien; durch Verkrümmung dieser Enden an den losgelösten Epithelien entstehen dann die oben

---

[1] Arch. f. mikr. Anatomie. Bd. XXIX. 1887, S. 504.

[2] Vergl. übrigens Wiegandt, Untersuchungen über das Dünndarm-Epithelium und dessen Verhältniss zum Schleimhautstroma. Inaug. Diss. Dorpat 1860, worin auch die ältere Literatur über die Frage zusammengestellt ist.

[3] L. c. S. 508.

[4] Sitzgsber. der kais. Akad. Bd. 55, 1867, S. 184.

[5] Sitzgsber. der kais. Akad. Bd. 80, 1879.

beschriebenen Bilder. Demgemäss halte ich es für höchst wahrscheinlich, dass auch die Zottenepithelien der Basalmembran glatt aufsitzen, ohne sich durch Fortsätze mit derselben zu verbinden. Eine andere Frage ist die, ob zwischen dem Epithel und dem Stroma eine Grenzmembran eingeschaltet ist, oder nicht. Bekanntlich wird eine solche von verschiedenen Beobachtern, so von Eberth,[1] Dönitz,[2] Watney,[3] Debove,[4] Drasch[5] u. A. beschrieben, jedoch fast von jedem Autor als ein anderes Gebilde, während ihre Existenz von eben so vielen in Abrede gestellt wird, so von Wiegandt,[6] Eimer,[7] Verson,[8] v. Thanhoffer,[9] v. Davidoff,[10] Paneth[11] u. A. Letzterer hält geradezu jene Stellen, wo das Epithel vom Stroma abgehoben ist, für beweisend gegen die Existenz einer Grenzmembran: „die Epithelzellen enden spitz, lang ausgezogen oder stumpf, ausgefasert, dann kommt ein Intervall und dann das Zottenparenchym; keine Membran dazwischen.“[12] Ich glaube, dass sich Paneth einer Täuschung hingibt, wenn er die Schnittmethode für ausreichend sicher hält, diese Frage zu lösen; aber selbst das, was ich an meinen Präparaten sehe, fordert eine andere Deutung. Ich muss vorausschicken, dass das Congoroth eine besondere Election für faserige Structuren, insbesondere für Bindegewebsfibrillen besitzt, welche sich damit intensiv kupferroth färben, während Zellprotoplasma im Allgemeinen damit eine andere Nuance zeigt.

An meinen mit Congoroth gefärbten Präparaten grenzen sich nun sämmtliche Zotten mit einem intensiv roth gefärbten, deutlich faserigen Saum gegen das Epithel ab, welcher aber innig

---

1 Würzburger naturw. Zeitschr. Bd. V, 1864.
2 Arch. f. Anatomie 1864, S. 367 und S. 393.
3 Philosoph. Trans. Vol. 166. 1876, pag. 461.
4 Comptes rendus Bd. 75, 1872, p. 1776.
5 Diese Berichte. Bd. 82, 1880, S. 179 u. f.
6 L. c. S. 42.
7 Virch. Arch. Bd. 48, 1869.
8 Stricker's Handbuch der Gewebelehre, S. 402.
9 Pflüger's Arch. Bd. VIII, 1874, S. 391.
10 L. c. S. 506.
11 L. c.
12 L. c. S. 145.

mit den oberflächlichen Capillaren zusammenhängt. Oft ist der ganze Zotteninhalt herausgefallen und man hat dann allerdings ein Gebilde vor sich, das wie eine isolirbare Grenzmembran aussieht (Fig. 4). Diese Bilder entsprechen vollkommen der Beschreibung von Drasch,[1] der durch Ausstreifen der Zotten oder Isolation durch Nadeln die Membran erhalten hat. Dabei können die zarten Verbindungen durch Fäserchen mit dem Zottenstroma, die ja auch Drasch an Zerzupfungspräparaten von Zotten, die nicht zu lange Zeit in Müller'scher Flüssigkeit lagen, flottiren sah, abreissen, nur die Capillaren, welche nach Drasch in der Membran verlaufen, bleiben daran haften. Darüber kann also kein Zweifel sein, dass eine solche Begrenzungsmembran vorhanden ist; schwieriger ist die Deutung derselben. Nach meinen Beobachtungen an Schnittpräparaten würde ich nicht zögern, der vermittelnden Auffassung Kölliker's beizustimmen, welcher sie als verdichtete, äusserste Lage des Zottenstromas erklärt.[2] Dieser Anschauung, die auch Drasch nicht direct von der Hand weist, stünde nur die von ihm mitgetheilte Erscheinung im Wege, dass die Membran durch Ameisensäure nicht sonderlich quillt. Dies könnte seinen Grund einerseits darin haben, dass das Stützgewebe der Zotte, wie Mall[3] behauptet nicht aus leimgebendem Bindegewebe, sondern aus „Reticulum", (Mall) besteht, das sich gegen die 20procentige Ameisensäure vielleicht anders verhält,[4] oder es wäre immerhin möglich, dass sie ausser den Bindegewebsfäserchen noch ein endotheliales (Debove)[5] oder cuticulaartiges Häutchen (Dönitz,[6] Klose)[7]

[1] Diese Berichte. Bd. 82, 1880, S. 179.

[2] Auch Heidenhain, der sich gegen die Existenz einer structurlosen, geschlossenen Umhüllungshaut der Zotten erklärt, gibt eine ähnliche Beschreibung dieser Schicht: Die Endkegel der Stromafäden, circuläre Fasern und Capillaren sind die Bestandtheile, aus welchen sich die subepitheliale Schicht zusammensetzt. Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 43, Suppl.; citirt nach Schwalbe's Jhrber. Bd. XVII.

[3] Das reticulirte Gewebe etc. Abhdlgn. d. kön. sächs. Ges. d. Wiss. Bd. 17, 1891, S. 330.

[4] Ich muss nach den Angaben Mall's (l. c. S. 313) an die Möglichkeit eines solchen Unterschiedes denken.

[5] L. c. S. 1776.

[6] L. c.

[7] L. c. S. 19.

enthält, das natürlich nicht quellen würde. Die letztere Vermuthung glaube ich durch Beobachtungen an meinen Präparaten rechtfertigen zu können. Ich sehe vielfach als äusserste Begrenzung des faserigen Zottenmantels eine feine, scharfe Linie, die sich beim Tiefergehen mit der Mikrometerschraube so lange einstellt, als der Zottenrand im Profil gesehen wird, also dem Durchschnitte einer Membran entsprechen muss. Von der Fläche gesehen, kann sie an Lackpräparaten nicht wahrgenommen werden, da sie fast keine Färbung annimmt. Dagegen gelingt dies in der Profilansicht; da zeigt sie sich an Präparaten aus Müller'scher Flüssigkeit mit Hämatoxylin blau, an Platinchlorid-Safraninpräparaten schwach violett gefärbt. Aber auch an Flächenbildern konnte ich sie bei Färbung mit Congoroth wahrnehmen, dort, wo sie an Rissstellen stark gefaltet ist und die Falten gefärbt erscheinen. Einer weiteren Beobachtung, die für ihre Existenz spricht, werde ich bei Besprechung der Krypten zu gedenken haben. Vorläufig verweise ich auf die Fig. 4, welche an der Zottenspitze ein Stück der gefalteten Membran *BM*, von der Fläche zeigt und erwähne noch, dass ich nicht selten ovale Kerne von 10 μ Durchmesser in dieser äussersten Begrenzungsschicht wahrnahm. Die isolirbare Grenzmembran der Zotten besteht demnach aus einer faserigen Mantelschicht, welche mit den Capillaren und dem Reticulum in inniger Verbindung steht und einer derselben aufgelagerten echten Basalmembran von ausserordentlicher Feinheit, in der von Stelle zu Stelle grosse, ovale Kerne eingestreut sind. Ob sie eine Endothelzeichnung zeigt, muss ich dahin gestellt sein lassen, vermuthe es aber nach Beobachtungen an den Krypten des Mastdarms. Die Auffassung von v. Davidoff, dass es sich um „einen Complex der an einander gelagerten, vielleicht mit einander anastomosirenden, fadenförmigen, basalen Ausläufer der Epithelzellen" (l. c. S. 505) handelt, brauche ich nach den angeführten Thatsachen wohl nicht mehr zu widerlegen, abgesehen davon, dass nach seiner Schilderung die Epithelzellen zweierlei Ausläufer besitzen müssten: solche, die in die Fläche umbiegend die Basalmembran bilden (l. c. S. 503) und solche, die durch die Lücken der Basalmembran mehr oder weniger tief in das adenoide Gewebe der Zotte eindringen

(l. c. S. 506). Die Zottenepithelien besitzen einen bekanntlich in vivo je nach dem Contractionszustand der Zotten bedeutend schwankenden Längendurchmesser. An meinen Präparaten finde ich als Mittel zahlreicher Messungen 30—31 μ. Regelmässig lässt sich eine Höhenzunahme des Epithels von den Krypten zur Zottenspitze constatiren. Die Kerne der Epithelzellen sind ovoide oder durch gegenseitigen Druck prismatisch abgeplattete Gebilde von durchschnittlich 10 μ Längsdurchmesser. Ihre Membran färbt sich an Präparaten aus Sublimat oder Sublimat-Pikrinsäure intensiv mit Hämatoxylin, bleibt an Präparaten aus Platinchlorid nach Safraninfärbung absolut ungefärbt und umschliesst ein spärliches Kerngerüst, das oft nur aus einzelnen färbbaren Körnern besteht. Stets finden wir unter letzteren ein oder mehrere durch ihre Grösse ausgezeichnete, Kernkörperchen ähnliche Gebilde, welche frei in der Kernmitte oder der Kernmembran anliegend gefunden werden und bald kugelige, bald längliche oder unregelmässige Gestalt besitzen. Sie sind durch eine geringe oder mangelnde Affinität zum Hämatoxylin ausgezeichnet und färben sich intensiv mit Eosin, was besonders an den Kernen der Drüsenzellen in den Krypten deutlich hervortritt. Solche Gebilde wurden bereits von Ogata,[1] Stolnikow,[2] Lukjanow[3] u. A. beschrieben und von Ersterem als Plasmosomen bezeichnet. An Präparaten aus Platinchlorid bilden sie den einzigen mit Safranin färbbaren Kerninhalt.

Eine charakteristische Formveränderung zeigen viele dort, wo Leukocyten zwischen ihnen liegen: sie sind in die Länge gezogen und in der Mitte im Profil gesehen stark concav; in dieser Höhlung liegt dann der Leukocyt (Fig. 6). Von diesen Formen verschieden sind langgezogene Kerne, die sich im Ganzen stärker färben, ohne eine distincte Membran zu zeigen. Sie gehören Becherzellen an oder schmalen Cylinderzellen, welche sich hier und da im Epithel, auch der Krypten eingestreut finden.

Die Übereinstimmung in der Form und Tinctionsfähigkeit der Kerne beider Zellarten lässt mich vermuthen, dass die

[1] Arch. f. Anat. u. Phys. Phys. Abth. 1883, S. 414.
[2] und [3] Ibidem. Suppl. 1887.

schmalen Cylinderzellen entleerte Becherzellen sind, die sich wieder zu Cylinderzellen regeneriren.[1]

An reinen Profilansichten der Epithelien sieht man, dass die Kerne von den Krypten gegen die Zottenspitze in den Zellen emporrücken, so dass sie hier beiläufig in die Mitte der Zelle zu liegen kommen. Gegen die freie Oberfläche grenzt sich die einzelne Epithelzelle durch einen geradlinigen, stark färbbaren Saum ab, auf dem dann der stäbchenartige Cuticularsaum aufsitzt; er besitzt im Mittel eine Höhe von $1 \cdot 7 \mu$ und gleicht oft isolirten Flimmerhärchen; diesen Eindruck erhält man besonders an jenen Stellen, wo durch grubige Einziehungen an der Epitheloberfläche das freie Ende der Zellen im Profil etwas gewölbt erscheint und die oberen Enden des Cuticularsaumes fächerförmig auseinander weichen, wovon ich mich öfters überzeugen konnte (Fig. 8). Die Massangabe für den Cuticularsaum gilt nur für die oberen Zottenpartien, gegen die Krypten zu nimmt er an Höhe ab.

Das Protoplasma der Zottenepithelien zeigt an sämmtlichen Präparaten eine mehr minder deutliche Structur, die bald mehr einem Netz, bald mehr einer Körnung entspricht; Congoroth lässt sie besonders scharf hervortreten. Dieses Netzwerk zeigt oft Vacuolen (Fig. 6, 8), die sich mit keinem der angewandten Farbstoffe färben. Mehrere solcher Vacuolen fliessen oft zusammen, verdrängen das Protoplasma und bauchen den Cuticularsaum vor, so dass er leichter oder stärker gewölbt über die gerade Linie des Saumes der anderen Zellen vorragt. Dabei verliert er seine Strichelung und man erhält ganz den Eindruck, als ob hier eine gewöhnliche Epithelzelle sich in eine Becherzelle umwandeln würde (Fig. 6*b* und 7).

Für die Erklärung des Zustandekommens solcher Bilder wäre an die Bemerkung von Kölliker[2] zu erinnern, welche er über den Einfluss von Wasser auf frische Epithelzellen macht: „Der Saum wird breiter, die Streifung oder Stäbchenzeichnung wird, wenn sie vorher nicht ausgesprochen war, jetzt deutlich, der Besatz in toto hebt sich halbkreisförmig von der Zelle ab, und verschwindet schliesslich unmerklich von aussen nach innen. Aus

---

[1] Vergl. Paneth, l. c. S. 134.

[2] Würzburger Verhandlung. Bd. VI. 1856.

den Zellen selbst, oft durch den Saum hindurch (?) treten die Schleim- oder Eiweisskugeln aus." Diese Beobachtung Kölliker's bezieht sich auf reine Reagenswirkung; Heitzmann[1] machte aber dieselbe an überlebendem Epithel, das er in physiologischer Kochsalzlösung untersuchte. Verdünnte er letztere durch Wasserzusatz, so ging der Process viel rascher vor sich, was wieder darauf hindeutet, dass es sich um eine quellungsfähige Substanz handelt, die bei der Bildung von Becherzellen eine Rolle spielt und die sich in den Maschen des Protoplasmanetzes vorfinden muss. Seither ist dieses Verhalten und das Entstehen von Becherzellen aus gewöhnlichen Epithelzellen von vielen anderen Autoren, für unser Object in jüngster Zeit besonders von Paneth hervorgehoben. Dieser sagt:[2] Becherzellen entstehen aus gewöhnlichen Epithelzellen dadurch, dass sich ein Theil des Protoplasmas dieser in Secret verwandelt. Dieses Secret muss quellungsfähig sein . . . . dabei erleiden Kern und nicht in Secret verwandeltes Protoplasma Veränderungen; das Bourrelet wird abgehoben oder durchbrochen und der Inhalt der Theca ergiesst sich in den Darm. Die Theca entleerter Becherzellen erscheint scharf contourirt. Alles deutet darauf hin, dass Kern und protoplasmatischer Theil zurückbleiben."

Ich kann mich selbstverständlich nach meinen einseitigen Beobachtungen an Schnitten nicht auf eine Erörterung der Bedeutung dieser Vacuolenbildung für die Secretion einlassen, verweise aber diesbezüglich noch weiter auf die Arbeiten von Biedermann[3] und Ranvier.[4] Hervorheben muss ich aber, dass diese eigenthümliche Vacuolisation sich noch auf den Fuss der Zellen erstrecken kann (Fig. 6) und dann oft eine ganze Reihe von Zellen betrifft, in welcher wirklich zweifellose Becherzellen leicht erkannt werden können. Vielfach erscheint auf längere Strecken hin das ganze Protoplasma in den Zellen durch grosse Blasen auf dünne Scheidewände zwischen den Zellen reducirt und nur der Cuticularsaum verbindet diese kernhaltigen Schläuche,

[1] L. c. S. 14.
[2] L. c. S. 133.
[3] Diese Berichte. Bd. 94, 1886.
[4] Comptes rendus. T. 104, 1887.

zwischen denen hier und da eine unveränderte Cylinderzelle stehen geblieben ist.

Beweisen diese Bilder einerseits das Vorhandensein eines quellungsfähigen Inhaltes, so warnen sie aber auch, jede Vacuolisirung mit Becherzellenbildung in Zusammenhang zu bringen. Dafür, dass es sich hier wenigstens vielfach um Kunstproducte handelt, sprechen viele Erfahrungen, so auch die jüngsten Beobachtungen Freiherrn von Seiller's[1] an den Becherzellen der Reptilienzunge.

Diese Bemerkungen führen uns naturgemäss zu den Becherzellen im Epithel; sie finden sich in verschiedener Zahl und regelloser Vertheilung zwischen den Epithelzellen eingestreut. Stets kann ich an ihnen einen Protoplasmarest, der die Netzstructur der Epithelzellen mit Saum zeigt und in dem der Kern liegt und die Theca unterscheiden (Fig. 7).

Bilder, wie das in Fig. 7 abgebildete sprechen sehr für die Umwandlung der Epithelzellen in Becherzellen; die durchrissene Kuppe über der Zelle ist nichts Anderes, als der enorm ausgedehnte und endlich geplatzte Cuticularsaum.

Den Mangel an Mitosen im Zottenepithel habe ich bereits betont, und hätte ich nur noch der zahlreichen Wanderzellen in demselben zu gedenken.

An allen meinen Präparaten von Justificirten finde ich zahlreiche Wanderzellen im Zottenepithel und muss ich dieses Vorkommen mit Paneth gegen Gruenhagen hervorheben, nach welchem sich (bei Frosch, Maus und Katze) immer nur sehr sparsame Vertreter der Lymphzellen in den intraepithelialen Spalten vorfinden (l. c. S. 142). Spärlich sind sie hingegen im Epithel des exstirpirten Darmstückes. Vielleicht erklären sich diese Differenzen durch die Verschiedenheit des Verdauungsstadiums, in welchem die Darmstücke zur Fixirung gelangen oder durch individuelle Schwankungen, worüber ich auf die Angaben von Hofmeister[2] verweise. Sie sind durch ihre intensiv gefärbten, mannigfach gestalteten Kerne ausgezeichnet und zeigen volle Übereinstimmung mit den Wanderzellen des Zottenstromas.

---

[1] Arch. f. mikr. Anat. Bd. 38, S. 228.

[2] Arch. f. experiment. Pathol. Bd. XXII, 1887, S. 306—324.

Bekanntlich hat v. Davidoff in seinen bereits erwähnten „Untersuchungen über die Beziehungen des Darmepithels zum lymphoiden Gewebe“ die Leukocytennatur dieser Gebilde bestritten und auf seine Beobachtungen eine eigenthümliche Theorie des genetischen Zusammenhanges zwischen Epithelzellen und den fraglichen Gebilden aufgestellt.

Da diese Frage doch von principieller Wichtigkeit ist, erlaube ich mir in kurzen Zügen die Beobachtungen v. Davidoff's und die daraus gezogene Schlussfolgerung anzuführen und dann erstere mit dem von mir Gesehenen zu vergleichen. v. Davidoff sieht die Gebilde, welche Leukocytenkernen gleichen — er bezeichnet sie als Secundärkerne im Gegensatz zu den Primärkernen, den grossen, ovalen Kernen der Epithelzellen — in den Epithelzellen (S. 510); das legt ihm den Gedanken an eine genetische Beziehung zwischen beiden Kernformen nahe. Für eine directe Theilung der „Primärkerne“ findet er nicht genügend Anhaltspunkte, obwohl er nicht abgeneigt scheint, verschiedene eingeschnürte Kernformen, deren ich oben (S. 452) Erwähnung gethan habe, dafür in Anspruch zu nehmen. Er führt weiter, um „ein Licht auf die möglichen Entstehungsweisen der geschilderten Secundärkerne des Darmepithels zu werfen“, Mittheilungen über Kernknospung und freier Kernbildung an; aber auch diese Vorgänge können für einen genetischen Zusammenhang beider Kernformen nicht verwerthet werden. Demnach lässt v. Davidoff die Frage überhaupt offen und begnügt sich, das inconstante Vorkommen der „Secundärkerne“ hervorzuheben und ihre weiteren Schicksale zu erörtern. Dass sie sich in der Epithelzelle auflösen, hält er für unwahrscheinlich, ebenso dass sie durch das Epithel durchwandern und in das Darmlumen gelangen, da er niemals einen Secundärkern im Stäbchensaum oder gar ausserhalb desselben im Darmlumen sah (S. 509). So bleibt nur noch eine Annahme, dass sie in das stratum proprium der Zotten gelangen. Dafür spricht nun nach v. Davidoff sehr Vieles: (S. 515) „Die Epithelzellen erstrecken sich durch fadenförmige Anschwellungen zeigende Fortsätze (sic!), sei es direct durch die Lücken der Basalmembran, sei es durch Vermittlung des Fadenwerkes der letzteren, in den Bereich des stratum proprium der Schleimhaut. Diese Fäden enthalten vielfach Kerne, die in jeder Beziehung mit den erwähnten des Epithels übereinstimmen. Ferner, die zunächst gelegenen Leukocyten zeigen Kerne, welche nach Grösse, Beschaffenheit, Tinctionsfähigkeit von den Secundärkernen des Epithels und von den Kernen in den fadenförmigen Fortsätzen der Epithelzellen gar nicht unterschieden werden können. Ich spreche es also ohne Rückhalt aus, dass ich genetische Beziehungen zwischen den Leukocyten und dem Epithel annehme, wobei die kernhaltigen Fortsätze der Epithelzellen das Mittelglied abgeben, indem die Leukocyten sich von denselben abschnüren.“ Auf diese Weise wäre das Epithel eine Bildungsstätte von Lymphzellen.

v. Davidoff empfindet wohl selbst das Gewagte eines solchen Ausspruches, glaubt aber die Thatsachen auf seiner Seite zu haben. Inwieweit dies der Fall ist, möge der Leser aus dem bisher Erörterten und dem Folgenden selbst beurtheilen.

In voller Übereinstimmung bin ich mit v. Davidoff in der Schilderung der Epithel- und Leukocytenkerne („Primär- und Secundärkerne"); wenn er die stärkere Färbbarkeit der letzteren „bemerkenswerth" (S. 467) findet, so kann ich darin nur eine bekannte Thatsache sehen. Ebenso stimmen wir betreffs des Mangels mitotischer Theilungen der Epithel-(„Primär-")kerne überein.

Nicht so in Bezug auf manche andere Beobachtungen. Der Ausgangspunkt der Schlussfolgerungen v. Davidoff's ist das Vorkommen der Leukocytenkerne in den Epithelzellen. Aus seinen Worten muss ich den Schluss ziehen, dass er alle „Secundärkerne" in den Epithelzellen gelegen glaubt, denn er bemerkt auf Seite 509: „Ihre Lage in den Zellen ist keine constante", und auf Seite 510: „Da ich über die Herkunft der Kerne ins Klare zu kommen suchte und sie in den Epithelzellen fand, so musste die Vorstellung, dass sie Kerne der auf der Durchwanderung begriffenen Leukocyten seien, höchst anfechtbar erscheinen." Dass dem nun nicht so ist, lassen seine eigenen Abbildungen 16 und 17 vermuthen und kann ich dies nach aufmerksamer Durchforschung meiner Präparate mit der stärksten Vergrösserung (2 *mm* Apochrom. Zeiss, Comp. Oc. 12 und 18) behaupten. Ich will und kann durchaus nicht in Abrede stellen, dass ein oder der andere Leukocyt wirklich im Innern von Epithelzellen gefunden wird, nachdem darüber auch von anderen Autoren Angaben vorliegen;[1] die überwiegende Mehrzahl derselben jedoch sehe ich, wie Gruenhagen[2] nur zwischen denselben. Ich habe nicht nur Profilansichten des Epithels, sondern besonders auch Flächenschnitte und Flächenansichten desselben, welche deutlich die polygonale Felderung der Zellen zeigen, auf das hin durchgesehen und in keinem Falle konnte ich mich unzweifelhaft von der Lage der Leukocyten in

---

[1] Vergl. Stöhr, Über Mandeln und Balgdrüsen. Virch. Arch. XCVII. 1884. S. 229, Anm. 2. — Paneth, l. c. S. 142, Anm. 2.

[2] L. c.; er spricht nur von Wanderzellen in intraepithelialen Spalten.

den Epithelien, also innerhalb eines Polygons überzeugen. Vielfach buchten sie das Protoplasma oder den Kern der Epithelien tief ein, wie ich schon hervorhob, dass sie oft in tiefen Nischen einer oder zweier benachbarter Zellen liegen. v. Davidoff gibt kein einziges Bild, wo er einen „Secundärkern“ innerhalb des Querschnittes einer Zelle gesehen hätte, er scheint solche überhaupt nicht darauf hin untersucht zu haben, sondern nur Längsschnitte, wo die Zellgrenzen nicht immer sehr deutlich sind und eine Täuschung nicht ausgeschlossen werden kann.

Ein anderer Punkt betrifft die Durchwanderung der Leukocyten durch das Epithel.

Auch ich sah nie einen Leukocyten im Cuticularsaum, wohl aber Bilder, die nur erklärt werden können, wenn man eine Durchwanderung derselben durch das Epithel annimmt. In Fig. 8 ist eine Stelle dargestellt, wo man drei Leukocyten hinter einander zwischen den Epithelien liegen sieht; sie kommen erst bei mittlerer Einstellung zum Vorschein. Bei oberflächlicher, sowie tiefer Einstellung erschien die Zellreihe ununterbrochen vom Cuticularsaum bedeckt, während bei mittlerer eine leichte Einziehung und deutliche Öffnung in demselben über dem am meisten emporgerückten Leukocyten sichtbar wurde. Man erhält beim Anblick solcher Stellen, die ich öfter sah, unmittelbar den Eindruck, als ob hier die Leukocyten durchwandern würden.[1] Dass sie in der That ins Darmlumen gelangen, schliesse ich aus dem Vorhandensein von Wanderzellen im Schleim zwischen den Zotten, in dem sie gleichsam eingebettet liegen, daher weder durch den Schnitt hinausgestreift, noch in der Fixirungsflüssigkeit, die den Schleim alsbald zur Gerinnung brachte, weggeschwemmt werden konnten.[2] Ich muss aber ausdrücklich betonen, dass die

---

[1] Mall hebt hervor (Abhdlg. d. kön. sächs. Gesellsch. d. Wiss. Bd. XIV, Nr. 3, 1887), dass eingewanderte Leukocyten zwei benachbarte Epithelzellen in einem bedeutenden Umfange von einander zu trennen vermögen. Für diese zeitweilige Trennung an einander stossender epithelialer Flächen sprechen auch die Erscheinungen der künstlichen und physiologischen Injection der Lymphwege (bei der Resorption).

[2] Rüdinger (Verhdlgn. d. anat. Ges. V. Vers. 1891, S. 65) will mit Bestimmtheit erkannt haben, dass die Zellen der solitären Follikel in den Wurmfortsatz gelangen und somit im Verein mit dessen Inhalt nach dem Dickdarm kommen.

Zahl der im Darmschleim vorgefundenen Leukocyten nicht im Verhältnis steht mit der der intraepithelialen, so dass man nicht daran denken kann, dass alle Leukocyten im Epithel auch durchwandern würden. Dass die Leukocytenkerne in keinem genetischen Zusammenhange mit den Epithelkernen stehen, geht, abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit eines solchen Vorganges, deutlich aus einem Umstande hervor, der bisher der Beobachtung entgangen zu sein scheint. Ich glaube, die Kerne der interepithelialen Leukocyten vielfach in Mitose begriffen zu sehen.

Mit der Beurtheilung von Kerntheilungsfiguren der Leukocyten muss man sehr vorsichtig sein, da ihre polymorphen Kerne selbst bei starker Vergrösserung oft schwer zu unterscheiden sind von schlecht erhaltenen Mitosen; aber auch Rundkerne können durch Verbiegungen der Kernmembran, die sich stark mit Hämatoxylin und Safranin färbt, Mitosen vortäuschen. Ich habe den obigen Satz deshalb erst nach wiederholter Prüfung ausgesprochen, nachdem es mir unter günstigen Umständen gelungen war, unzweifelhafte Belegstellen dafür zu finden, wovon die Fig. 10 ein Beispiel geben möge. Ob die Stelle, welcher Fig. 9 entnommen ist, und an der die Basen der Epithelzellen weit auseinander gedrängt waren, einem Leukocyten mit verbogener Kernmembran oder einem Anfangsstadium der Mitose entspricht, will ich noch dahingestellt sein lassen; überzeugend ist aber die Fig. 10, welche ich mit peinlicher Genauigkeit wiedergegeben habe. Zwischen den Basalenden sieht man eine Kernplatte, L_1, mit verklebten Schleifen, aber deutlich erhaltener Spindel, die sich mit Congoroth gefärbt zeigte, und bei L ein Dispirem in schräger Aufsicht, welches deutlich ein Polfeld zeigt; die ebenfalls mit Congoroth gefärbte Masse um die Kernfigur kann als verquollene Spindel oder, was mir unwahrscheinlicher erscheint, als Zellprotoplasma gedeutet werden. Der helle Hof, der jede Mitose umgibt, wird vielfach an interepithelialen Leukocyten beschrieben. An derselben Stelle sah ich nun noch viele andere, ja die meisten Leukocyten in Mitose begriffen, so dass ich in dem 99 μ langen Epithelstreifen beiläufig 20 mitotische Leukocytenkerne zählen konnte. Ich habe nach dieser Beobachtung an vielen anderen Präparaten mitotische Leukocytenkerne im Epithel beobachtet,

während die grossen Kerne der Epithelzellen stets in Ruhe gefunden wurden und nicht der geringste Anhaltspunkt vorhanden war, an einen genetischen Zusammenhang beider Kernformen zu denken. Aber auch im Zottenstroma, sowie im Zwischengewebe zwischen den Krypten finde ich vielfach Wanderzellen in Mitose, womit die Beobachtungen Hofmeister's[1] vollkommen übereinstimmen. Nach ihm genügt die Zahl der Kerntheilungen in den Follikeln nicht, das massenhafte Auftreten von Lymphzellen in jenen Partien der Schleimhaut zu erklären, welche der Follikel entbehren. Er zeigt, dass bei Hund und Katze die Lymphzellenbildung auch extra follikulär in grossem Massstabe erfolgen kann, ja dass das ausgebreitete adenoide Gewebe der Darmschleimhaut eine Bildungsstätte von Lymphzellen darstellt, wie sie in dieser Ausdehnung sonst nirgends im Körper vorkommt.

Ich bin überzeugt, dass es leicht gelingen wird, diese Thatsache auch an thierischen Objecten zu bestätigen, wenn man sein Verfahren eigens darauf einrichtet. Dann wäre auch zu erforschen, ob die Zahl der Mitosen ebenso wie die der Leukocyten im Epithel überhaupt vom Verdauungszustande abhängig ist, wie mich der Mangel derselben in anderen Präparaten vermuthen lässt. In meinen Fällen war die Conservirung der Mitosen nicht an allen Stellen die wünschenswerth beste; aber wenn dies auch der Fall wäre, gehört noch immer die beste Linse, gutes Licht und aufmerksame Beobachtung dazu, die kleinen Mitosen von ruhenden Kernen zu unterscheiden. Was die letzte Stütze der Behauptungen v. Davidoff's betrifft, die kernhaltigen Fortsätze der Epithelzellen, so habe ich dem weiter oben Gesagten wenig hinzuzufügen. Ich halte diese ganze Beobachtung für eine Täuschung durch die Schnittmethode und möchte hervorheben, dass ich Bilder, wie sie v. Davidoff in Fig. 12 wiedergibt, öfter an Schrägschnitten gesehen habe, wobei an die Vacuolisation der Basalenden der Epithelzellen und an die innige Verbindung des Lymphreticulums der Zotte mit der Zottenmembran erinnert werden muss. Dass sich v. Davidoff durch Schrägschnitte irre führen liess, scheint mir auch seine Fig. 14 zu beweisen. Sie

[1] Arch. f. experim. Patholog. Bd. XXII. 1887. Citirt nach Schwalbe's Jahresbericht Bd. XVI, S. 377.

stellt einen Durchschnitt durch eine Krypte über einem Lymphknoten im Proc. vermiformis des Meerschweinchens dar; die Grenzmembran zwischen Epithel und lymphoidem Gewebe, welche sich eine Strecke weit als scharfe Linie in den Follikel hinein verfolgen lässt, fasert sich dann auf, das Epithel zeigt mehrere Kernreihen und die Leukocyten scheinen ohne Grenze in das Epithel überzugehen (S. 521). Wenn man annimmt, dass sich an dieser Stelle gerade eine senkrechte Falte befunden hat, so dass der Schnitt parallel oder schräg zur Oberfläche gefallen ist, dann wird man sich das Bild ohne weiteres erklären können. Jedenfalls scheinen mir die Beobachtungen v. Davidoff's nicht genügend erhärtet zu sein, um darauf so weitgehende und einschneidende Deductionen zu bauen; ich werde an eine solche Umwandlung oder Abschnürung der Leukocyten von Epithelzellen erst glauben, wenn man am überlebenden Object diese Abschnürung direct beobachtet hat.

v. Davidoff hält seine Vorstellung für eine gute Erklärung des Resorptionsvorganges. „Wenn aber Fettpartikelchen in den Epithelzellen und ihren Ausläufern auch in Leukocyten gesehen worden sind, so scheint mir jetzt die Deutung die nächstliegende zu sein, dass der fetthaltige Leukocyt ein Abkömmling des Epithels ist" (S. 517). Nun hat aber Gruenhagen auf experimentellem Wege nachgewiesen, dass die interepithelialen Wanderzellen unter allen Umständen, selbst bei reichlichster Füllung der Epithelzellen, völlig fettfrei sind.[1] Obwohl v. Davidoff manche Resultate Gruenhagen's als Stütze für seine Anschauungen aufführt, hat er diese Behauptung Gruenhagen's unerörtert gelassen.

Hier sehe ich mich veranlasst, schliesslich noch eine Beobachtung mitzutheilen, welche ich an meinen Präparaten gemacht habe und die mir in der berührten Frage nicht ohne Interesse zu sein scheint. Für meine Überzeugung genügen die Mittheilungen Gruenhagen's vollkommen, um eine Betheiligung der Leukocyten an der Fettresorption auszuschliessen. Wie konnte aber die gegentheilige Meinung entstehen? Wie kamen Eimer,[2]

---

[1] L. c. S. 142.

[2] Virchow's Arch. Bd. 48, 1869, S. 119 u. a. a. O.

Zawarykin[1] u. A. dazu, feinste Fetttröpfchen in Wanderzellen zu beschreiben? Ich halte es für möglich, dass diesen Angaben eine Verwechlung zu Grunde liegt. Ich habe nachgewiesen, dass an Präparaten, die in Müller'scher Flüssigkeit gehärtet und mit Eosin gefärbt wurden, die eosinophilen Granula in den Leukocyten sehr deutlich hervortreten.[2] An meinen Präparaten vom Duodenum und Ileum von Justificirten, die auf die angegebene Weise behandelt waren, finde ich nun im Zottenstroma, besonders in den Spitzen der Zotten, aber auch weiter hinunter im Gewebe zwischen den Lieberkühn'schen Krypten und um den Fundus derselben zahlreiche eosinophile Zellen. Oft muss ihr Vorkommen geradezu als massenhaft bezeichnet werden, wovon Fig. 5 und zahlreiche Zählungen Zeugniss geben mögen. Ich finde in vielen Zotten bis zu 20 und mehr.[3]

Besonders bemerkenswerth scheint mir auch, dass die meisten derselben zwei getrennte oder einen hantelförmigen Kern besitzen. Ob es sich hier um eine directe Kerntheilung oder um verquollene Mitosen handelt, kann ich nicht sagen. An anderen Präparaten habe ich wieder ein so reichliches Vorkommen vermisst. Es wäre interessant, die Frage nach dem Vorkommen derselben an dieser Stelle einer systematischen Prüfung zu unterwerfen.

Könnten nun nicht diese eosinophilen Granula für Fetttröpfchen gehalten worden sein? Ich glaube wohl, wenn nicht mit fettfärbenden Reagentien (Osmiumsäure etc.) oder Eosin oder Aurantia gefärbt wurde.[4]

Kehren wir nun nach dieser etwas langen Abschweifung zu unseren weiteren Beobachtungen am menschlichen Dünndarm zurück.

---

[1] Pflüger's Arch. Bd. 31, 1883, und Bd. 35, 1885.

[2] Centralbl. f. med. Wiss. 1891, Nr. 22—23.

[3] Die Entdeckung eosinophiler Zellen in der Darmschleimhaut gebührt meines Wissens Ellenberger (Arch. f. wiss. u. prakt. Thierheilkunde, Bd. V, 1879, S. 399, und Bd. XI, 1885, S. 269), welcher sie zuerst in der Coecalschleimhaut des Pferdes fand, ebenso in der des Dickdarms. Im Dünndarm fand er nicht die gleichen, aber ähnliche Gebilde.

[4] Nebstbei bemerke ich, dass an Präparaten, die mit Congoroth gefärbt wurden, die Granulationen α (Ehrlich) eine lebhafte Orangefärbung zeigen. Zur angezogenen Frage vergl. auch Preusse, Arch. f. wiss. u. prakt. Thierheilkunde, Bd. XI, 1885, S. 175.

Bezüglich der Lieberkühn'schen Krypten erwähne ich zunächst, dass ihr Epithel bedeutend niedriger ist als das Zottenepithel, im Durchschnitte an meinen Präparaten 18·7 μ misst; dem entsprechend sind auch die Kerne kleiner, im Mittel 7·5 μ lang, während sie im übrigen ganz den Bau der Zottenepithelkerne zeigen; nur scheint es mir, als ob hier die mit Eosinroth gefärbten Plasmasomen deutlicher hervortreten würden. Neben den schönen, ovalen, bläschenförmigen Kernen finden sich auch hier solche, die eine stark in die Länge gezogene, wie seitlich comprimirte Form besitzen, durch ihre sonstigen Merkmale aber leicht als mit den vorigen identisch erkannt werden. Davon sind die Kerne der auch hier, wenn auch spärlicher vorkommenden Leukocyten durch die bereits angegebenen Kennzeichen leicht zu unterscheiden.

Eine vierte Kernart findet sich aber besonders im Fundus. Sie erscheint etwas kleiner als die gewöhnliche und tritt bei mittlerer Vergrösserung (2*mm* Apochr. Comp. Oc. IV; Zeiss) an den in Sublimat fixirten und mit Delafield's Hämatoxylin-Eosin gefärbten Präparaten durch eine mehr homogene blau rothe Färbung hervor.

Solche Kerne finden sich nicht nur im Fundus, sondern auch weiter hinauf, wo sie meist schleimbereitenden Becherzellen angehören, deren Theca das bekannte, mit Hämatoxylin blaugefärbte Schleimnetz zeigt. Hier stehen die Kerne oft quer auf die Zellaxe, immer noch von einer Protoplasmamasse umgeben, die den Fuss der Becherzelle bildet. Im Fundus, wo ich nie eine solche Becherzelle sah, gehören diese mehr roth färbbaren Kerne eigenthümlichen Zellen an, auf die ich später zurückkommen muss. Diese zwei Kernarten findet man jedoch nicht in jedem Fundus; in vielen sehen wir nur die blaugrau gefärbten mit der distincten Kernmembran und den rothen Kernkörperchen. Besonders instructiv sind Flächenbilder dieser zwei Kernarten, wie man sie oft an tangential getroffenen Blindschläuchen erhält; an solchen erscheinen die blaurothen Kerne immer mit verbogener, unregelmässiger Kernmembran[1] (vergl. auch Fig. 12).

[1] Will man sowohl die Plasmosomen, als die Farbendifferenz dieser Kerne deutlich zu sehen bekommen, so muss man sich vor Überfärbung mit Hämatoxylin hüten.

Das Protoplasma der Drüsenzellen zeigt eine ähnliche, netzförmige Structur, wie das der Zottenepithelien, nur ist dieselbe viel dichter und nur bei starker Vergrösserung, besonders nach Congofärbung gut wahrnehmbar. Niemals sah ich an ihnen eine so starke Vacuolisirung, wie ich sie an den Zottenepithelien beschrieben habe. Dagegen zeigen die Drüsenzellen der Krypten besonders deutlich an den Präparaten aus Pikrinsublimat nach Congofärbung ebenfalls einen Cuticularsaum, wie die Zottenepithelien; nur erscheint er hier niedriger und nicht so leicht sichtbar, als ob er durch das spätere Eindringen der Fixirungsflüssigkeit weniger gut conservirt wäre. Auch erhält man oft den Eindruck, als ob er durch Verklebung einzelner Stäbchen zu Büscheln an seiner Oberfläche discontinuirlich wäre. Das Vorhandensein eines solchen Cuticularsaumes für die Lieberkühn'schen Krypten wurde von Verson,[1] Klose,[2] Heidenhain[3] und Kruse[4] angegeben, während Schwalbe,[5] Krause,[6] Toldt[7] und Paneth[8] einen solchen in Abrede stellen. Nach den Angaben des Letzteren setzt sich (beim Menschen, Hund und der Maus) der Stäbchensaum eine Strecke weit in die Krypte fort, wird dann schmäler, die Strichelung wird undeutlicher und man hat je mehr man sich dem Fundus nähert, umso mehr eine homogene Linie vor sich, an der sich mit den besten optischen Hilfsmitteln nicht einmal eine Querstreifung entdecken lässt. Nur für die seichten Krypten des Triton beschreibt auch Paneth den Stäbchensaum. Auch ich konnte lange nicht darüber zu einer zweifellosen Entscheidung kommen, bis ich in den erwähnten Präparaten mit dem 2*mm* Apochromat und Comp. Oc. 18 von Zeiss den Cuticularsaum auch an den Drüsenzellen in der Nähe des Fundus deutlich wahrnehmen konnte.

---

[1] Stricker's Handbuch der Gewebelehre. S. 405.

[2] Beitrag zur Kenntnis der tubulösen Darmdrüsen. Inaug. Diss. Breslau 1880.

[3] Hermann's Handbuch der Physiologie. Bd. V, I. Theil, S. 164.

[4] Über Stäbchensäume an Epithelzellen. Inaug. Diss. Berlin, 1888.

[5] L. c. S. 137.

[6] Allgemeine u. mikr. Anatomie 1876.

[7] Lehrbuch der Histologie II. Aufl. 439.

[8] L. c. S. 174.

Zwischen den Drüsenzellen finden sich wieder in wechselnder Anzahl und Anordnung Becherzellen, welche, wie Paneth nachgewiesen hat, mit denen im Zottenepithel identisch sind; neben Schläuchen mit 10—15 und mehr Becherzellen finden sich solche, die nur 2—3 enthalten. In den Präparaten aus Müller'scher Flüssigkeit treten sie durch Blaufärbung mit Hämatoxylin deutlich hervor, noch deutlicher an allen Präparaten nach Vesuvinfärbung, welche jede Spur von Schleim erkennen lässt. Unsere besondere Aufmerksamkeit beansprucht noch der Fundus der Krypten. Betrachten wir einen Schnitt nach Pikrin-Sublimathärtung und Färbung mit Hämatoxylin-Congoroth bei schwacher Vergrösserung, so fällt uns zunächst auf, dass der Fundus der meisten Schläuche, wie das bereits Klose[1] und Paneth[2] beschrieben haben, kolbig verdickt, das Lumen daselbst dementsprechend erweitert erscheint. Als Grund dieser kolbigen Anschwellung sehen wir helle, blasenartige Gebilde, welche dicht gedrängt oft den ganzen Fundus einnehmen und welche sich bei stärkerer Vergrösserung als eigenthümliche Becherzellen darstellen. Ihre Form wird ohne weiteres aus den Fig. 11 und 13 verständlich. Der periphere, der Membrana propria aufsitzende Theil ist stark bauchig ausgedehnt, während sie sich gegen das Lumen zu verschmälern. Legen sich nun mehrere solcher kegelförmiger Zellen an einander, dann muss eine kolbige Verdickung des Fundus entstehen. Der Kern dieser Zellen ist stets basalständig, d. h. ganz an die Peripherie gedrückt, entweder quer auf die Längsaxe (Fig. 11) oder seitlich an der Wand verschoben (Fig. 12, 13), meist unregelmässig und stets durch seine starke Färbbarkeit ausgezeichnet.

An Hämatoxylin-Eosin-Präparaten erscheint er in der oben beschriebenen Weise mehr homogen blauroth gefärbt, ohne eine scharfe Kernmembran erkennen zu lassen; öfter konnte ich denselben nicht wahrnehmen. Der Zellinhalt stellt bei oberflächlicher Betrachtung ein zierliches Netzwerk dar, das sich mit Congoroth färbt, wie das Protoplasma der übrigen Zellen.

---

[1] L. c. S. 15.

[2] L. c. S. 175, Anm. 1.

Es füllt meist die ganze Zelle so aus, dass auch um den Kern keine grössere Protoplasmaansammlung zu sehen ist. Untersucht man dieses Netzwerk genauer, dann erhält man den Eindruck, dass es dadurch zu Stande kommt, dass die Zellen erfüllt sind mit verhältnismässig grossen, kugeligen oder durch gegenseitigen Druck abgeplatteten, ungefärbten Gebilden, welche eine färbbare Substanz, Protoplasma, als Netzwerk zwischen sich lassen. An ihrem, dem Lumen zugewendeten Ende sind sie oft anscheinend durch einen Saum geschlossen, der aber keine Streifung zeigt; oft ragt eine oder die andere zapfenförmig über die übrigen ins Drüsenlumen und manchmal liegen einige ihrer Inhaltskörner in dem letzteren.

Diese Zellen stehen meist zu 5—6 im Fundus, oft dicht an einander gedrängt, oft ist zwischen ihnen eine schmale, gewöhnliche Drüsenzelle eingekeilt (Fig. 11); in seltenen Fällen werden sie auch über dem eigentlichen Fundus getroffen.

Es gelang mir nicht, die Granula dieser Zellen zu färben; auch das Netzwerk zwischen denselben färbt sich nur mit Congoroth deutlich, kaum oder nicht mit Safranin und Vesuvin. Während die Form dieser Zellen auch an den Präparaten aus Platinchlorid wohl erhalten ist, treten sie an Präparaten aus Müller'scher Flüssigkeit kaum hervor und nur bei starker Vergrösserung und günstiger Beleuchtung nimmt man in ihnen ein Netzwerk wahr.

An den Schnitten vom exstirpirten Jejunum, die mit Hämatoxylin-Eosin gefärbt wurden, treten sie ebenfalls in den meisten Krypten kaum hervor, zeigen aber bei starker Vergrösserung die charakteristischen Granula und ein schwach roth gefärbtes Netzwerk dazwischen. In einzelnen Drüsen, meist in der Nähe eines dilatirten Gefässes zeigen die Zellen ein leuchtend roth gefärbtes Netzwerk, das aber nicht die zierliche Regelmässigkeit, wie an den Präparaten von den Justificirten besitzt. Es bildet vielfach gröbere Klumpen und Körnchen, die bei mittlerer Vergrösserung allein den Inhalt der Zellen zu bilden scheinen, so dass die irrige Meinung entstehen könnte, dass sich hier die Granula intensiv roth gefärbt hätten. Jedesfalls ist dieser Färbung keine grössere Bedeutung zuzumessen; vielleicht beruht sie auf einer Durchtränkung des Netzwerkes mit Hämoglobin, das in Lösung gegangen ist, denn in den anliegenden Gefässen zeigen sich um die

rothen Blutkörperchen zahlreiche kleine Tröpfchen von derselben intensiven Eosinfärbung, während die Blutscheiben selbst ungefärbt erscheinen.

Die stark ausgebauchte Form fehlt hier den Zellen allgemein, sie haben meist die Gestalt gewöhnlicher Drüsenzellen (Fig. 14). Ihre Kerne sind manchmal auch ganz eosinroth gefärbt. Im Übrigen sind sie ebenfalls in der Regel auf den Fundus beschränkt, findet man aber eine höher oben, wo bereits die typischen, schleimhaltigen Becherzellen vorkommen, dann contrastirt das roth gefärbte Netzwerk lebhaft gegen das blau gefärbte Schleimnetz.

Von den Becherzellen unterscheiden sich die besprochenen Gebilde an allen Präparaten deutlich. Nach Färbung mit Congoroth ist bei ersteren der Inhalt der Theca braunroth gefärbt; oft betrifft diese Färbung das charakteristische Schleimgerinnsel (Fadennetz, Filarsubstanz), oft sind einige grössere gequollene Schleimkugeln in denselben und das umhüllende Protoplasma ist braun gefärbt; immer aber ist um den Kern, der fast stets in der Axe am basalen Ende der Zelle gelegen ist, eine grössere Menge von Protoplasma erhalten, d. h. die Zelle besitzt einen Fuss.

Einen Übergang von einer Zellenform in die andere konnte ich nicht constatiren; ebenso wenig konnte ich entscheiden, welcher Zellgattung die Mitosen angehören. Zweimal fand ich eine solche Funduszelle im Lumen der Krypte liegen.

Das ist das Wesentliche, was ich an meinen Präparaten betreffs dieser Gebilde beobachten konnte; was bedeuten sie?

Nach Allem kann es nicht zweifelhaft sein, dass wir es hier mit den von Paneth[1] im Mäusedarm entdeckten Körnchenzellen zu thun haben, die ich nach meinen Befunden auch für den Dünndarm des Menschen als typisches Vorkommniss bezeichnen muss.

Indem ich betreffs der Detailangaben Paneth's auf seine oft citirte Arbeit (S. 177 u. f.) verweise, hebe ich nur hervor, was die hier mitgetheilten Beobachtungen betrifft. Er hat diese Gebilde selten ganz vermisst, in der

---

[1] In seiner ersten Mittheilung (Centralbl. f. Physiol. Bd. I, 1887, S. 255) meint Paneth, dass die Gebilde schon von Schwalbe (vergl. 1. l. c.) bei der Ratte gesehen worden seien, bezweifelt aber diese Priorität wieder in seiner ausführlichen Arbeit.

Mehrzahl der Präparate liegen auf dem Längsschnitte ca. 6 in dem Fundus; weiter oben in den Krypten finden sich Becherzellen. Zur Fixirung der Gebilde ist nach seinen Angaben nur Osmiumsäure und Pikrinsäure zu gebrauchen; sie nehmen (bei der Maus) alle Farbstoffe an und halten sie hartnäckig fest. Der Kern erscheint in den Körnchenzellen kleiner und homogen, sowie stärker tingirt, als derjenige der Epithelien. Er ist öfter nicht zu sehen. Von menschlichen Präparaten hat P. nur einen Fall untersucht und gibt davon ein Bild dieser Körnchenzellen (Taf. X, Fig. 28), das mit dem von mir gesehenen übereinstimmt. Er sagt: Die Zellen im Fundus sind (nach Härtung in Pikrinsäure und Safraninfärbung) heller als das Epithel, enthalten kleine, kaum gefärbte Körnchen; ebenso wenig gelingt es, diese Körnchen mit irgend etwas intensiver zu tingiren, so dass sie schwer sichtbar sind.

Man erkennt leicht die Übereinstimmung in unseren beiderseitigen Angaben; als abweichend müsste ich nur erwähnen, dass ich an Pikrin-Sublimat und Platinchloridpräparaten die Granula nicht so klein, sondern als deutliche hyaline Kügelchen sehe. Ich konnte sie bei der Maus an einem Präparat von Paneth mit denen vom Menschen vergleichen; bei ersterer sind sie kreisrund, meist ganz frei, ohne sich gegenseitig zu berühren und ziemlich verschieden in der Grösse, indem ihre Durchmesser von 0·9—2·7 μ schwanken. An meinen Präparaten war eine exacte Messung der ungefärbten und dicht an einander gelagerten Körnchen nicht gut ausführbar, aber bei directem Vergleich bei derselben Vergrösserung schienen sie mir nicht kleiner zu sein; allerdings dürften sie etwas gequollen sein, wofür ihre dichte Aneinanderlagerung spricht (Fig. 13).

Die neueste Arbeit von Nicolas,[1] welche sich auch mit diesen Körnchenzellen zu befassen scheint, war mir leider nicht zugänglich.

Was die Basalmembran der schlauchförmigen Drüsen anlangt, so erweist sich dieselbe als echte membrana propria, wie man sie auch an anderen Drüsen findet.[2] An etwas dickeren Schnitten bekomme ich sie öfter von der Fläche zu

---

[1] Sur les cellules à grains du fond des glandes de Lieberkühn chez quelques mammifères et chez le lèzard. — Bulletin des séances de la Société des sciences de Nancy II. 1890.

[2] Mall (l. c. S. 331) hat ein zartes Netzwerk beschrieben, welches eine Umhüllung der Drüse bildet und dem er die Bedeutung einer Basalmembran zuspricht, auf welcher die Zellen aufruhen.

sehen, dort, wo der Schnitt zwischen den retrahirten Drüsenschlauch und seine Umhüllung gefallen ist oder an günstigen tangentialen Längsschnitten von etwas gewundenen Schläuchen, wo man sie oft als häutige Querbrücke über dem darunter durchziehenden Drüsenschlauch wahrnehmen kann. An solchen Flächenansichten sieht man auch deutlich charakteristische Kerne in dieselbe eingestreut, die sich mit Hämatoxylin ganz blass blaugrau färben, meist eine ovale Form und einen mittleren Längsdurchmesser von 10·6 μ besitzen. An reinen Längsschnitten erscheint diese Membran als feine Linie unmittelbar unter den Drüsenzellen, in welcher von Strecke zu Strecke die Kerne als lange, spindelförmige Gebilde quer auf die Längsaxe der Drüsenzellen gestellt erscheinen.

Dort, wo eine Zotte sammt zugehöriger Krypte der ganzen Länge nach median getroffen sind, sieht man deutlich, dass die Basalmembran der Krypte sich als die oben beschriebene, äusserste Schicht auf die Zottenoberfläche fortsetzt. Dass um den Fundus der Krypten zahlreiche eosinophile Zellen gefunden werden, habe ich bereits bemerkt. Ausserdem finden sich aber an dieser Stelle und besonders im Bindegewebe der Submucosa, knapp unter der Muskelschicht an den Schnitten vom resecirten Darm zahlreiche, plasmareiche Zellen von rundlicher, ovaler oder unregelmässiger Form und einem Durchmesser von durchschnittlich 11 μ, welche feine oder gröbere, intensiv mit Hämatoxylin sich färbende Granula enthalten. Meistens haben sie einen ovalen Kern, aber auch mehrkernige Formen konnte ich sehen[1] (Fig. 15).

Ich habe mich in vorliegenden Zeilen etwas ausführlicher mit der Histologie des Dünndarmes beschäftigt, als es für meine kurze Mittheilung beabsichtigt war; ohne speciell Literaturstudien zu machen, musste ich auf einzelne Angaben näher eingehen.

---

[1] Die Granula färben sich auch mit Safranin und Vesuvin; ich fand diese Plasmazellen auch in Präparaten vom Justificirten aus Müller'scher Flüssigkeit, wenn auch spärlicher. Vermisst habe ich sie in den Därmen aus Pikrin-Sublimat und Platinchlorid; hier fand ich nur eosinophile Zellen und eine Form, die der obigen entsprechen dürfte, deren Protoplasma aber ganz vacuolisirt war, als ob die Granula gequollen wären.

Überblickt man die Ergebnisse, zu welchen ich an meinen Objecten gelangt bin, so glaube ich mich im Wesentlichen zu folgenden Behauptungen berechtigt:

Auch in den menschlichen Dünndarmdrüsen findet eine lebhafte Zellneubildung durch Mitose statt, welche im Zottenepithel gänzlich zu fehlen scheint. Der mitotische Kern rückt stets gegen das Drüsenlumen empor und seine Theilungsebene steht in der Regel parallel zur Längsaxe der Drüsenzellen; aber auch der Zellleib scheint seine Verbindung mit der Basalmembran zu lösen und so wäre die Vorstellung Bizzozero's über das Emporrücken des Epithels von der Krypte gegen die Zotte nicht direct von der Hand zu weisen. Damit fiele ein principieller Unterschied zwischen Drüsen- und Zottenepithel, wohl aber kann letzteres eine functionelle Umwandlung erfahren haben. Das Zottenepithel besitzt beim Menschen keine längeren Ausläufer, sondern sitzt glatt der Basalmembran auf.

Diese ist ein endothelartiges Häutchen und eine Fortsetzung der membrana propria der Krypten; ausserdem wird die Zottenoberfläche von einer faserigen Schicht abgegrenzt (Zottenmantel von Drasch), welche mit den Capillaren in innigster Verbindung steht und durch zarte Fäserchen auch mit dem Zottenstroma. Werden diese Verbindungen zerrissen, dann erhält man eine isolirbare Grenzmembran mit äusserer glatter, innerer faseriger Oberfläche. Die Epithelzellen können sich in Becherzellen umwandeln, wobei ein Theil ihres Protoplasmas mit dem Kern erhalten bleibt; dieser Rest kann sich wieder zur Epithelzelle regeneriren.

Das Epithel steht in keiner genetischen Beziehung zu den Leukocyten, welche sich je nach dem Verdauungszustand zahlreich oder spärlich in demselben und zwar hauptsächlich interepithelial finden. Die Leukocyten vermehren sich durch Mitose überall im Zwischengewebe der Krypten, im Stroma der Zotten, sowie im Epithel selbst.

Im Zottenparenchym, sowie im Zwischengewebe zwischen den Krypten finden sich unter Umständen zahlreiche eosinophile Zellen. Die Drüsenzellen der Krypten besitzen ebenfalls einen Cuticularsaum, der aber nicht so hoch und deutlich entwickelt ist, wie an den Epithelzellen der Zotten.

Im Fundus der Krypten finden sich regelmässig Paneth'sche Körnchenzellen, becherzellenartige Gebilde von noch unaufgeklärter Bedeutung.

Im Zwischengewebe um den Fundus der Krypten, besonders aber im submucösen Bindegewebe finden sich im menschlichen Dünndarm plasmareiche Zellen mit reichlichen Granulationen, die sich mit Kernfärbemitteln intensiv färben.

Die ausgezeichnete Arbeit von Nicolas, Epithélium de l'intestin grêle, Internat. Monatsschr. f. Anat. u. Phys. Bd. VIII, H. 1 kam mir leider erst nach Fertigstellung vorliegender Mittheilungen zu Gesicht. N. befasst sich hauptsächlich mit der Protoplasmastructur der Zottenepithelien und dem Zustande dieser Zellen während der Fettresorption und weiters mit den Körnchenzellen von Paneth, welche er auch im Dünndarm der Eidechse vorgefunden hat. Meine nach anderen Methoden angefertigten Präparate, die ausschliesslich vom Menschen stammen, erlauben mir kein näheres Eingehen auf die interessanten Ausführungen von Nicolas und ich muss mich daher begnügen, auf manche Übereinstimmung in unseren Beobachtungen hinzuweisen.

III. Über die schlauchförmigen Drüsen des menschlichen Mastdarms.

Während die meisten Histologen die schlauchförmigen Drüsen des Dünndarms und die des Dick- und Mastdarms für gleichgeartete Gebilde hielten und einige noch heute dieser Ansicht zu sein scheinen,[1] war es zuerst Klose,[2] welcher nachdrücklich auf den histologischen und physiologischen Unterschied der Drüsen in beiden Darmabschnitten aufmerksam machte.

Seiner Arbeit vorausgegangen war die Beobachtung von F. E. Schulze,[3] dass im Dickdarm der Katze relativ mehr Becherzellen vorkommen. Auf diesem Vorkommen beruht nach Klose der histologische Hauptunterschied beider Drüsenformen.

---

[1] Vergl. Klein, Grundzüge der Histologie, II. Aufl. 1891, S. 243.

[2] Klose, Beitrag zur Kenntnis der tubulösen Darmdrüsen. Inaug. Diss. Breslau 1880.

[3] Arch. f. mikr. Anat. Bd. III, 1867, S. 190.

Während bei den Dünndarmdrüsen die weitaus überwiegende Mehrzahl der Zellen protoplasmatische Cylinderzellen darstellen und Becherzellen oft ganz vermisst werden (beim Kaninchen) oder nur spärlich, meist in der Nähe der Mündung gefunden werden, besteht das Epithel der Dickdarmdrüsen vorwiegend aus Becherzellen; eine ungemein grosse Anzahl der Drüsen enthält nur Becher (l. c. S. 17); wenn Cylinderzellen vorkommen, so sind sie nur im blinden Drüsengrunde vertreten. Eine Ausnahme davon bildet der Hund, bei dem auch im oberen Drüsenabschnitte, alternirend mit den Bechern protoplasmatische Elemente vorkommen. Klose hebt noch besonders die Regelmässigkeit hervor, mit welcher beim Hund protoplasmatische und Becherzellen abwechseln (l. c. S. 17).

Heidenhain,[1] unter dessen Leitung vorstehend referirte Arbeit ausgeführt wurde, hat sich im Wesentlichen den Ausführungen Klose's angeschlossen. Eine genaue Untersuchung der Colon- und Rectumdrüsen des Kaninchen hat in neuerer Zeit Bizzozero[2] geliefert. Er bestätigt im Allgemeinen auch die Beobachtungen Klose's, fügt aber einige neue hinzu, die Letzterem entgangen sind; so das Vorkommen von Mitosen und das verschiedene färberische Verhalten der protoplasmatischen Drüsenzellen und der Becherzellen. Das Letztere betreffend, hebt Klose nur hervor, dass sich die Drüsenzellen mit Carmin intensiv färben, während die Becherzellen ungefärbt bleiben.

Wenn Bizzozero angibt, dass der färberische Unterschied beider Zellarten Klose entgangen ist, weil er nur mit Pikrocarmin, Haematoxylin und Alauncarmin zu färben pflegte, so könnte diese Motivirung, ebenso wie seine Anmerkung (S. 219), dass Hämatoxylin den Schleim nicht so stark färbe, wie andere Kernfärbemittel, leicht dahin gedeutet werden, als ob Hämatoxylin überhaupt kein Schleimfärbemittel sei. Man muss da stets die Art des Hämatoxylins und die Fixirungs- oder Härtungsweise des Präparates berücksichtigen, weil, wie B. selbst richtig bemerkt (S. 221, Anm. 3), die verschiedenen Hämatoxylinlösungen eine verschiedene Affinität zum Schleim haben. Hämatoxylin ist im Allgemeinen ein exquisites Schleimfärbemittel, wie dies bereits von Renaut,[3] Klein, Watney, Flemming,

---

[1] Physiologie der Absonderung (Hermann's Handbuch der Physiologie. V. Bd. I. Theil. S. 163, 1883).

[2] Arch. f. mikr. Anat. Bd. 33, S. 216—246.

[3] Compt. rendus. T. 88, p. 1039, 1879.

Paneth[1] u. A. angegeben worden ist. Daher erscheinen mir die obigen Bemerkungen B.'s in der Fassung nicht berechtigt und es wäre gut, wenn das Verhalten des Schleims in verschieden conservirten Geweben zu den verschiedenen, gebräuchlichsten Hämatoxylinarten einer systematischen Prüfung unterzogen würde;[2] dabei wäre auch auf das verschiedene Verhalten von mucigener Substanz und fertigem Schleim zu achten.

Die wichtigste Beobachtung Bizzozero's betrifft aber das Verhalten der Becherzellen in den einzelnen Drüsenabschnitten. Während im mittleren Drittel Becherzellen und protoplasmatische Drüsenzellen scharf von einander geschieden sind, so dass B. die beiden Zellformen für wirklich verschiedene Arten und nicht nur für verschiedene functionelle Stadien ein und desselben Elementes erklärt, ist diese Differenz im blinden Ende nicht so ausgesprochen und zeichnen sich hier die Schleimzellen durch geringere Entwicklung und Färbbarkeit aus, so dass sie bei gewissen Färbungen kaum von den protoplasmatischen Zellen unterschieden werden können.

An diese Beobachtungen von Klose und Bizzozero mögen sich die von mir am Menschen gemachten theils bestätigend, theils erweiternd anschliessen. Meine Untersuchungen betreffen Stücke aus dem oberen Theil des Mastdarmes eines Justificirten, die in Müller'scher Flüssigkeit gehärtet sind und ein Stück normaler, excidirter Rectalschleimhaut aus geringer Höhe über dem After, die lebenswarm in absoluten Alkohol gebracht wurde.

Die Lieberkühn'schen Krypten boten einerseits ein von denen des Dünndarms wesentlich verschiedenes Bild, andererseits differirt ihr Aussehen auch an beiden Präparaten in einer Weise, die in Bezug auf die Anschauungen der Autoren von Interesse ist.

Was zunächst die Massverhältnisse der Krypten im Vergleich zu denen des Dünndarms anlangt, so ist die Grössenzunahme derselben nach beiden Durchmessern bekannt. Ich fand die durchschnittliche Länge der Drüsen im oberen Theil des Mastdarms nach zahlreichen Messungen 0·524 *mm*, den durchschnittlichen Querdurchmesser 0·079 *mm*, im unteren Theile des Rectums die Länge mit 0·623 *mm*, die Breite 0·069 *mm*.

[1] Vergl. darüber die Bemerk. von Paneth. l. c. S. 114, Anm. 2.

[2] Eine solche Untersuchung wird zur Zeit im hiesigen Institute angestellt.

Verson[1] gibt die beiden Masse mit 0·6—0·7*mm* und 0·07*mm*. Die Länge der Dünndarmdrüsen ist an Schnitten nicht immer leicht zu bestimmen und können die betreffenden Zahlen, abgesehen davon, dass sie am gehärteten Object gewonnen wurden, nicht Anspruch auf absolute Richtigkeit machen, da das Kryptenepithel unvermerkt in das der Zotten übergeht.

Ich habe zur Messung hauptsächlich solche Stellen verwendet, wo zwei Krypten, in einem Zottenzwischenraum einmündend, der ganzen Länge nach median getroffen sind. Aus solchen Messungen an verschieden conservirten Präparaten ergab sich eine mittlere Länge von 0·23*mm* und eine Dicke von 0·0558*mm*, wobei die Objecte aus Müller'scher Flüssigkeit die höchsten Zahlen gaben. Die Massangaben Verson's (l. c. S. 405) sind bedeutend grösser (0·34—0·5*mm* und 0·06—0·08*mm*); jedesfalls nehmen die Drüsen im Mastdarm bedeutend an Länge zu.

Bemerkenswerth ist, dass die sonst ziemlich constanten Masse der Drüsen in der Nähe der solitären Lymphknötchen bedeutende Schwankungen zeigen. Hier finde ich neben auffallend kleinen, wie hypoplastischen Krypten solche, die einen Querdurchmesser von 0·1*mm* erreichen (Fig. 19). Dies erinnert an die analogen Beobachtungen Rüdinger's[2] am Wurmfortsatze des Menschen. Auch er sah hier im Bereiche der Follikel sehr kleine und grosse Lieberkühn'sche Drüsen und vermuthet, dass die kleinen Drüsen möglicherweise neugebildet wären. Von einem Zugrundegehen der Drüsen konnte ich hier nichts sehen, wohl aber erscheint ihre Anordnung gestört.

Noch eine zweite Eigenthümlichkeit bieten solche Stellen nicht selten. Man sieht nämlich im Bereich der Lymphknötchen riesig dilatirte, förmlich cystisch erweiterte Drüsen, in denen das Epithel cubisch erscheint, aber wohlentwickelte Becherzellen enthält (Fig. 19). Klose beschreibt dasselbe am Dünndarm, hält es aber für eine pathologische Erscheinung (l. c. S. 15).

---

[1] Stricker's Handbuch der Gewebelehre 1872, S. 417.

[2] Verhandlgn. d. anat. Ges. auf der V. Vers. in München. 1891, S. 65. Siehe auch die Discussion.

Rubeli[1] schildert eine Cysternenbildung am Ausführungsgange von Schleimdrüsen des Oesophagus, die ebenfalls oft in Lymphknötchen eingelagert erscheinen, wie schon Flesch[2] gezeigt hat. Es scheint sich in der Mehrzahl dieser Fälle um Dilatation des Drüsenschlauches in Folge behinderten Secretabflusses zu handeln, wobei den Lymphknötchen, die ja ihr Volumen leicht ändern können, eine einfach mechanische Rolle zuzukommen scheint. Wenigstens sehe ich an Flächenschnitten durch solche Stellen Bilder, welche dafür gedeutet werden können. Über den Follikeln befinden sich, wie im Dünndarm, bekanntlich grubige Einziehungen, welche von Oberflächenepithel ausgekleidet werden. An Flächenschnitten durch solche Gruben sieht man nun manchmal die Einmündung einer cystisch erweiterten Drüse als enge Öffnung, die rings vom adenoiden Gewebe umgeben ist. Die erweiterte Drüse ist mit Sekret erfüllt, dessen Abfluss in die Grube behindert ist und zwar, wie es scheint, direct durch den Druck von Seite des umgebenden Lymphknötchens.

Wenden wir uns nun zur Besprechung des Epithels und der Drüsen. Das Oberflächenepithel ist an meinen Präparaten nur an wenigen Stellen in situ erhalten, sondern meist glatt von seiner Unterfläche abgehoben, wie das Zottenepithel;[3] seine Zellen besitzen einen wohl entwickelten, gestreiften Cuticularsaum, der mir vielfach höher erscheint, als an den Zottenepithelien (bis zu 3·6 μ) und sich an dem Präparate aus Müller'scher Flüssigkeit mit Hämatoxylin leicht blau gefärbt zeigt. Gegen den Zellleib zu wird er wieder durch eine glänzende, mit Eosinroth gefärbte Linie abgeschlossen, welche auch das freie Ende der Drüsenzellen in den Krypten zeigt.

Becherzellen finde ich im Oberflächenepithel verhältnissmässig spärlich; wohl aber zeigen auch hier die Zellen eine

---

[1] Rubeli, Über den Oesophagus des Menschen und verschiedener Hausthiere. Diss. Bern. 1890 u. Arch. f. wiss. u. prakt. Thierheilkunde, Bd. XVI. 1890.

[2] Anatom. Anz. 1888, S. 283.

[3] Ich vermuthe dass diese Abhebung des Epithels, wie bei den Dünndarmzotten, durch die Contraction der glatten Muskelfasern bewirkt wird, welche, von der Muscularis mucosae abbiegend, parallel zu den Drüsen im Zwischengewebe derselben bis an die Oberfläche der Schleimhaut ziehen

netzförmige Protoplasmastructur und nicht selten Vacuolen, welche einen deutlich bläulichen Farbenton angenommen haben (Fig. 16).

An einer Zelle sah ich zwischen Kern und Cuticularsaum den grössten Theil des Protoplasmas von einem ovalen Sekrettropfen erfüllt, der bereits stark blau gefärbt war und die charakteristische Filarstructur des Becherzelleninhaltes zeigte. Solche Sekrettropfen in geschlossenen Cylinderzellen beschreibt auch Patzelt[1] sehr anschaulich in embryonalen Därmen. Da seine Schilderung vollkommen meiner Auffassung entspricht, möge sie hier angeführt werden: „Mit dem Älterwerden der Cylinderzelle tritt in derselben, zwischen dem Kerne und dem freien Rande, ein kleines Schleimtröpfchen auf, welches, je mehr die schleimige Metamorphose des Protoplasmas vorschreitet, immer grösser und grösser wird. Endlich durchbricht der schleimige Inhalt den Basalsaum und entleert sich in das Darmrohr. Nach der Entleerung collabirt die Becherzelle und wird verdrückt von ihren Nachbarzellen.“

Solche entleerte und zusammengedrückte Becherzellen sieht man in der That im Epithel nicht selten; sie entsprechen den „schmalen Zellen“ im Dünndarmepithel (siehe S. 452) und dürften, wie auch Patzelt annimmt, dasselbe Schicksal haben wie jene, d. h. sich wieder zu Cylinderzellen regeneriren.

Was die Lieberkühn'schen Drüsen anlangt, fällt in ihnen vor Allem die grosse Anzahl der Becherzellen auf, welche das Bild beherrschen. Ihre eigenthümliche Anordnung wird aus der Fig. 17 ersichtlich, welche nach einem Präparate aus Müller'scher Flüssigkeit, das mit Delafield's Hämatoxylin-Eosin gefärbt war, angefertigt wurde. Bei dieser Färbung treten die fertigen Becherzellen durch ihre intensiv blaue Färbung hervor, während die anderen Drüsenzellen roth gefärbt erscheinen. Am dichtesten gedrängt stehen die Becherzellen in der Nähe des Fundus, auch im Fundus selbst finden sie sich im Gegensatze zu den Dünndarmkrypten vor. Je näher wir gegen die Mündung der Drüse gelangen, desto mehr protoplasmatische Zellen schieben sich zwischen je zwei Becherzellen ein, so dass wir im oberen

---

[1] Über die Entwicklung der Dickdarmschleimhaut. Diese Berichte. Bd. 86. III. Abth. S. 145.

Drittel oft 5—6 roth gefärbte Zellen zwischen zwei Becherzellen finden, während gegen den Fundus die beiden Zellformen alterniren oder höchstens 2—3 Cylinderzellen zwischen zwei Becherzellen zu liegen kommen. Eine weitere Eigenthümlichkeit bieten aber die Becherzellen, was ihre Form und die Färbbarkeit ihres Inhaltes anlangt; ich kann da die Beobachtung von Bizzozero vollkommen bestätigen. Im Fundus erscheinen sie am wenigsten entwickelt, so dass sie bei oberflächlicher Betrachtung oder ohne differenzirende Färbung kaum von den protoplasmatischen Cylinderzellen unterschieden werden können. Bei stärkerer Vergrösserung erkennt man aber in vielen Zellen bläulich gefärbte Vacuolen, an manchen ist der Saum auch schon von einem engen Stoma durchbrochen, die Theca ist jedoch noch von einem breiten, roth gefärbten Protoplasmasaum umgeben, der mit Zacken in dieselbe einspringt, so dass sie nicht glattwandig erscheint, sondern so recht deutlich zeigt, dass ihr Inhalt aus successiver Umwandlung eines Theiles des Protoplasmas hervorgeht.

Weiter hinaus baucht sich die Theca immer mehr aus, das Stoma wird weiter und der Inhalt intensiv blau gefärbt. Auch ich kann im mittleren Drittel keinerlei Übergänge zwischen diesen stark gefärbten Becherzellen und den protoplasmatischen Cylinderzellen wahrnehmen. Dennoch kann ich die von Bizzozero betonte Specifität der Becherzellen nicht als unzweifelhaft feststehend anerkennen, weil ich weiter oben im Oberflächenepithel solche Übergänge zwischen beiden Zellformen sehe und besonders, weil in anderen Fällen die zahlreichen protoplasmatischen Zellen zwischen den Becherzellen im mittleren Drittel fehlen, wovon mein zweites Object ein Beispiel gibt.

An den Drüsen der excidirten Rectalschleimhaut erscheinen fast im Bereiche des ganzen Schlauches Becherzellen und protoplasmatische Cylinderzellen zu alterniren (Fig. 18). Oft wird es schwer zwischen den Bechern die schmalen Cylinderzellen wahrzunehmen, erst gegen die Mündung der Drüse zu werden sie wieder etwas reichlicher. Ich kann mir diesen Unterschied schwer anders als durch functionelle Verschiedenheit erkären. Im ersten Falle gleicht das Bild dem, welches Klose als Ausnahme beim Hund beschreibt, im zweiten entspricht es mehr der allgemeinen Schilderung.

An diesem zweiten Object sah ich auch die Mitosen in der von Bizzozero beschriebenen Weise; in welcher Beziehung sie jedoch zu den beiden Zellformen stehen, konnte ich nicht ersehen. Auch die bezüglichen Bemerkungen Bizzozero's sind mir nicht ganz klar geworden. Er erwähnt einerseits (l. c. S. 236), dass die Mitosen verhältnissmässig spärlich im unteren Drittel (dem Grunde des Blindsackes), verhältnissmässig reichlich im Drüsenhals sind, anderseits, dass die Vermehrung der Becherzellen hauptsächlich im blinden Ende stattfindet (l. c. S. 243). Auch das scheint mir gegen die Specifität der Becherzellen zu sprechen.

Bekanntlich hat Bizzozero aus den allmäligen Veränderungen der Form und der chemischen Constitution, welche man an den Becherzellen vom blinden Drüsenende bis zum Drüsenlumen beobachtet, den Schluss gezogen, dass eine fortschreitende Evolution und ein Hinaufrücken dieser Zellen aus dem Drüsengrunde bis zur freien Oberfläche der Mucosa stattfindet. Zur Zeit ist wohl eine andere Annahme, so schwer die mechanische Verstellung ist, nicht gut denkbar; sie würde sich mit dem Vorgange beim Embryo, wie ihn Patzelt[1] schildert, decken. Da diese Analogie Bizzozero entgangen zu sein scheint, hebe ich hervor, dass Patzelt ausdrücklich betont, dass die im Laufe der Zeit zu Grunde gehenden Epithelzellen durch von der Basis her nach aufwärts drängende ersetzt werden (l. c. S. 170).

Ich hätte noch zu erwähnen, dass ich an den Drüsenzellen der Mastdarmkrypten trotz aufmerksamster Untersuchung keinen gestreiften Cuticularsaum, wie an den entsprechenden Zellen der Dünndarmdrüsen sehen konnte, will aber damit das von Klose und Heidenhain erwähnte Vorkommen eines solchen durchaus nicht in Abrede stellen.

Betreffs der membrana propria der Mastdarmdrüsen sei Folgendes bemerkt: An meinen Präparaten aus Müller'scher Flüssigkeit sind die Drüsenschläuche, wie dies besonders an Flächenschnitten deutlich hervortritt, vielfach etwas retrahirt von ihrer Begrenzung, so dass zwischen beiden ein Spaltraum besteht. Diese Grenze stellt eine scharfe Linie dar, welche von Stelle zu Stelle Kerne enthält von länglicher, spindelförmiger Gestalt und

---

[1] L. c. S. 165.

einem durchschnittlichen Durchmesser von 12·6μ. Aber auch im Quer- und Schrägschnitt erscheinen diese Kerne, so dass man eine regellose Anordnung derselben in der Fläche annehmen muss. An senkrechten Längsschnitten durch die Drüsen geht nun mancher Schnitt durch den erwähnten Spaltraum und man bekommt dann die Begrenzungsschicht, die membrana propria, von der Fläche zu sehen. Sie zeigt sich deutlich aus blassen, stark abgeflachten Zellen zusammengesetzt, deren Zellleib kein Eosin annimmt, während sich der längsovale Kern schwach graublau mit Hämatoxylin färbt.

Demnach stellt die membrana propria kein structurloses Häutchen dar, sondern eine glashelle Membran, die deutlich ihre Zusammensetzung aus stark abgeflachten Zellen erkennen lässt (subepitheliales Endothel von Debove) und sich auch auf die Oberfläche der Schleimhaut als Basalmembran für das Oberflächenepithel fortsetzt. Ich hebe dies besonders hervor, weil Klose die Zusammensetzung der Grundmembran aus zelligen Elementen für eine Täuschung hält, die durch die Abdrücke der Drüsenzellen in der Kittsubstanz hervorgerufen wird und weil er auch die von Schwalbe da und dort eingestreut gesehenen Kerne nicht mit Sicherheit nachweisen konnte (l. c. S. 19).

Um den Fundus der Krypten finden sich auch hier zahlreiche, grosse plasmareiche Zellen, die aber an meinen Präparaten keine charakteristische Körnung zeigen. Eosinophile Zellen finden sich im Zwischengewebe zwischen den Drüsen allenthalben, besonders aber um den Fundus der Drüsen und kann man unter ihnen nicht selten solche finden, in denen die Körnchen bis zur Grösse von Tropfen heranreichen, die einen Durchmesser von mehreren Mikren haben.

Figurenerklärung.

Fig. 1. Partie aus dem Duodenum eines Justificirten. Müller'sche Flüssigkeit. Eos. Häm. *Mm Muscularis mucosae*. *B* Brunner'sche Drüsen der *Submucosa*. B_1 Brunner'sche Drüsenschläuche über der Muskelschicht. *K* Krypten. — Gez. bei Reichert. Obj. IV *b*, Oc. 3. Tubuslänge 185.

Fig. 2. Einmündung Brunner'scher Drüsenschläuche in Lieberkühn'sche Krypten. Dasselbe Object, dieselbe Buchstabenbezeichnung. *Z* Zottenepithel. — Gez. bei Reichert, Obj. VII. Oc. I.

Fig. 3. Skizzen Lieberkühn'scher Krypten mit darin beobachteten Mitosen. Dünndarm eines Justificirten. Platinchlorid, Safranin. — Gez. bei Zeiss Apochr. 2 *mm* C. Oc. IV.

Fig. 4. Leere Zottenhülle (Zottenmembran); Justificirter. Sublimat-Pikrinsäure. *H*-Congoroth. *BM* die äusserste, endothelartige Hülle. BM_1 von der Fläche, gefaltet. ZM_1 die faserige Hülle, welche die Capillaren *C* enthält und mit feinen Fäserchen mit dem Zottengerüst in Verbindung stand. Zottenumriss bei 154 facher Vergr. mit der Camera angelegt.

Fig. 5. Zottenspitze mit darin beobachteten eosinophilen Zellen, Object von Fig. 1. Zottenumriss bei 180 facher Vergr. mit der Camera angelegt

Fig. 6. Partie aus dem Zottenepithel. Object von Fig. 4. Vacuolisation der Zellen. *L* Leukocyten. Bei *b* Vorwölbung des Cuticularsaumes. Verschwinden der Stäbchenzeichnung, beginnende Becherzellenbildung (?). Zeiss, Apochr. 2 *mm* C. Oc. VIII.

Fig. 7. Becherzelle im Epithel. *F* Protoplasmarest mit Kern. *T* entleerte Theca, *P* geplatzte Hülle des Schleimpfropfs. Dasselbe Object und dieselbe Vergr.

Fig. 8. Spaltraum im Zottenepithel mit Wanderzellen. Die Zeichnung gibt wieder, was in der mittleren Einstellungsebene zu sehen war. In der darüber und darunter gelegenen schlossen sich die Epithelzellen wieder zur ununterbrochenen Reihe, so dass die Öffnung bei *O* allseitig von Epithel umgeben ist. *L* Leukocyten, *V* Vacuolen. Sublimat-Pikrinsäure. H. C. Zeiss, Apochr. 2 *mm* C. Oc. XVIII.

Fig. 9. Leukocyt zwischen zwei Epithelzellen von einem lichten Hof umgeben. Kern in Mitose (?). Object und Vergr. wie bei VIII.

Fig. 10. Leukocyten im Zottenepithel in Mitose. L_1 Spindel. Dasselbe Obj., dieselbe Vergr.

Fig. 11. Fundus einer Lieberkühn'schen Krypte. *PK* Paneth'sche Körnchenzellen. *BM* Basalmembran. *D* Drüsenzellen mit Cuticularsaum. Sublimat-Pikrinsäure H. C. Zeiss, Apochr. 2 *mm* C. Oc. VIII.

Fig. 12. Fundus einer Krypte aus dem resecirten Jejunum. 6 Paneth'sche Körnchenzellen. *PK* mit stark gefärbten, unregelmässigen Kernen und körnigem Netzwerk. *L* Wanderzellen. *D* Drüsenzellen mit bläschenförmigen Kern und Kernkörperchen. Vesuvinfärbung. Vergr. wie bei XI.

Fig. 13. Zwei Paneth'sche Körnchenzellen bei starker Vergrösserung. Sublimat-Pikrinsäure H. C. Zeiss, Apochr. 2*mm* C. Oc. XVIII.

Fig. 14. Paneth'sche Körnchenzelle aus dem resecirten Jejunum bei derselben Vergrösserung. Das körnige Netzwerk intensiv eosinroth gefärbt. H. Eosin.

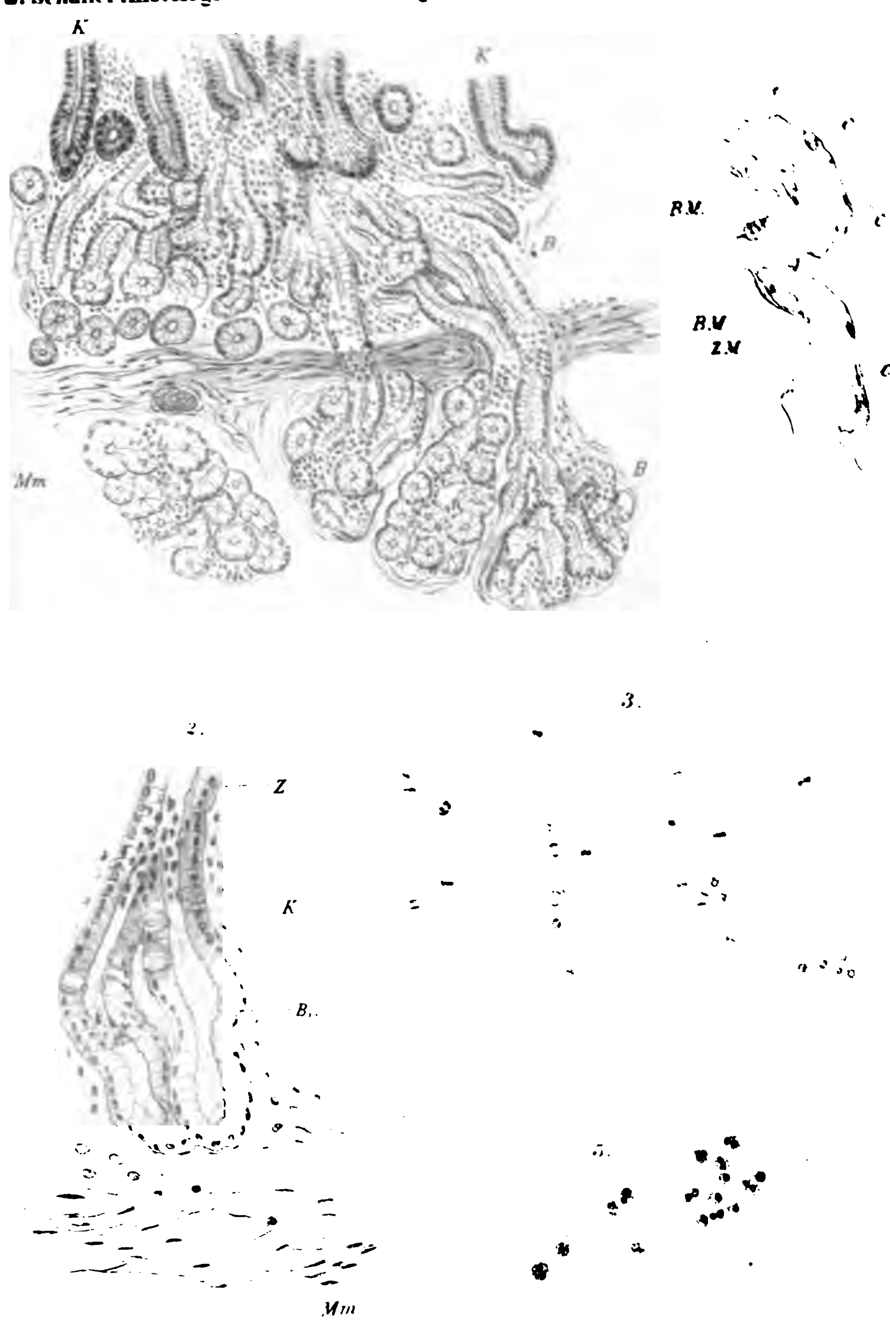
Fig. 15. Plasmazellen aus dem submucösen Bindegewebe des resecirten Jejunum. H. E. Granula intensiv mit Hämatoxylin gefärbt. Dieselbe Vergr.

Fig. 16. Epithelzelle von der Oberfläche der Mastdarmschleimhaut mit blau gefärbten, vakuolenartigen Schleimtropfen V. M. Fl. Delafield's Häm. — Eosin. Zeiss. Apochr. 2*mm* C. O. XVIII.

Fig. 17. Eine Lieberkühn'sche Drüse aus dem oberen Theil des Mastdarms vom Justificirten. M. Fl. H. E. Gez. bei Reichert's Obj. VII, Oc. III, eingeschobenem Tubus.

Fig. 18. Eine Lieberkühn'sche Drüse aus dem untersten Theil des exstirpirten Rectums; absol. Alk. H. E. Gegen die Mündung zu geht der Schnitt flach durch die Drüsenwandung. Vergr. wie bei Fig. 17.

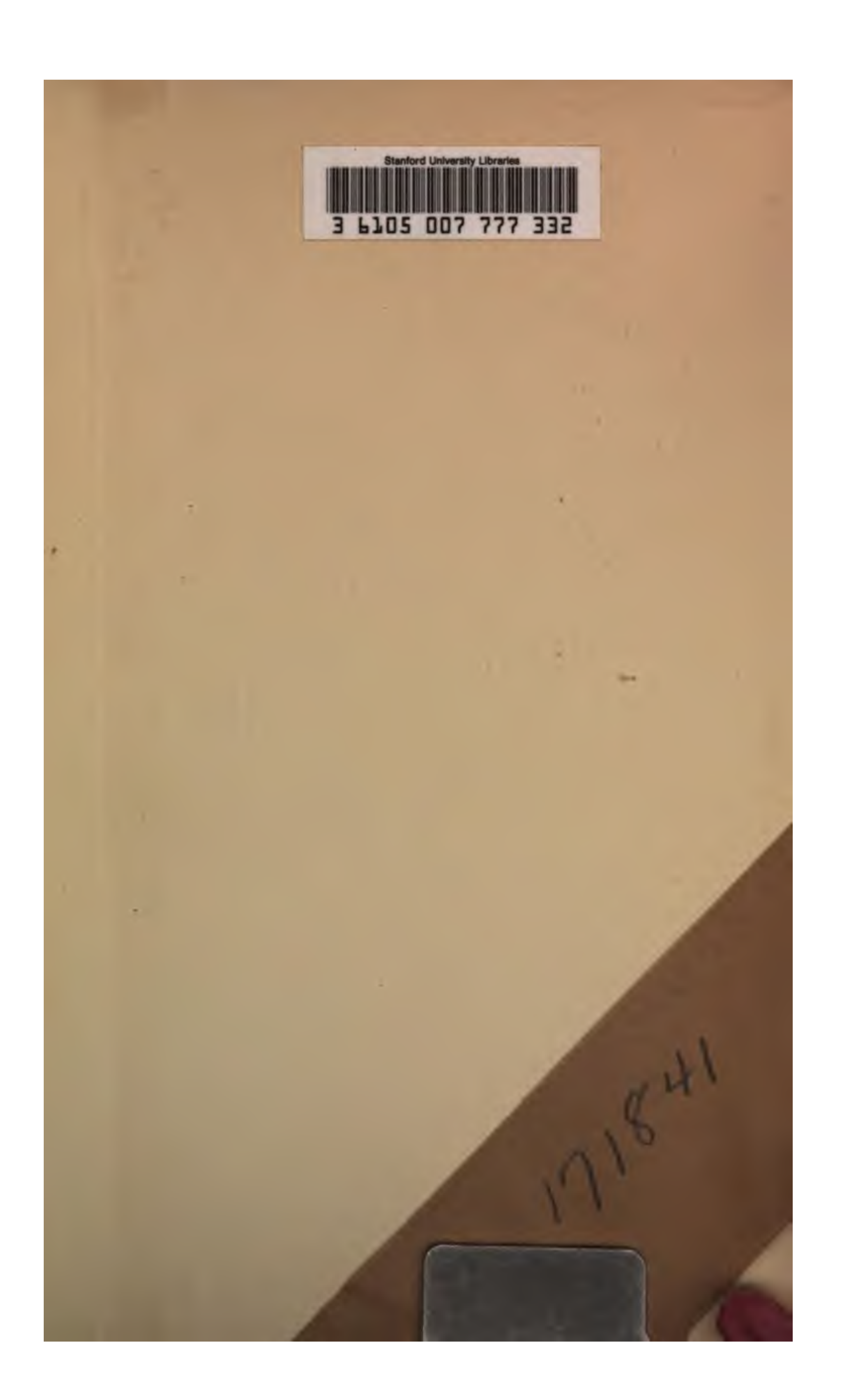
Fig. 19. Partie aus einem Durchschnitte durch den oberen Theil des Mastdarms eines Justificirten im Bereiche eines solitären Lymphknötchen, *C* cystisch erweitertes Drüsenlumen. *K* kleine, K_1 grosse Lieberkühn'sche Drüse. *M membrana propria.* — Contouren bei 124facher Vergr. mit der Camera angelegt; Lymphoides Gewebe schematisch.



Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth Wien






Stanford University Libraries
3 6105 007 777 332
171841

